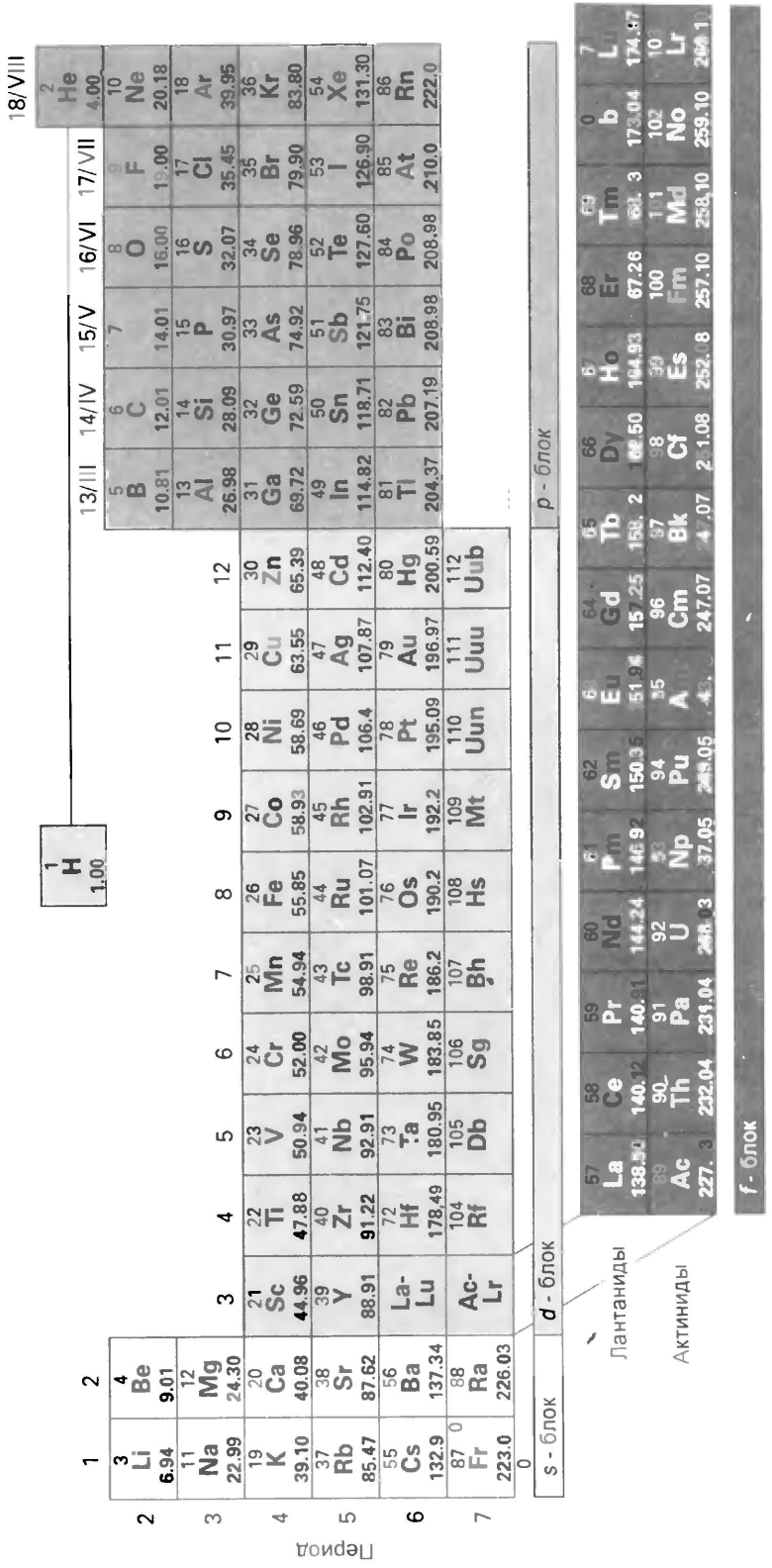
Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса, г/моль
Азот	N	7	14,01
Актиний	Ac	89	227,03
Алюминий	Al	13	26,98
Америций	Am	95	243,06
Аргон	Ar	18	39,95
Астат	At	85	210
Барий	Ba	56	137,34
Бериллий	Be	4	9,01
Берклий	Bk	97	247,07
Бор	B	5	10,81
Борий	Bh	107	
Бром	Br	35	79,90
Ванадий	V	23	50,94
Висмут	Bi	83	208,98
Водород	H	1	1,008
Вольфрам	W	74	183,85
Гадолиний	Gd	64	157,25
Галлий	Ga	31	69,72
Гафний	Hf	72	178,49
Гелий	He	2	4,00
Германий	Ge	32	72,59
Гольмий	Ho	67	164,93
Диспрозий	Dy	66	162,50
Дубний	Db	105	
Европий	Eu	63	151,96
Железо	Fe	26	55,85
Золото	Au	79	196,97
Индий	In	49	114,82
Иод	I	53	126,90
Иридий	Ir	77	192,2
Иттербий	Yb	70	173,04
Иттрий	Y	39	88,91
Кадмий	Cd	48	112,40
Калий	K	19	39,10
Калифорний	Cf	98	251,08
Кальций	Ca	20	40,08
Кислород	O	8	16,00
Кобальт	Co	27	58,93
Кремний	Si	14	28,09
Криптон	Kr	36	83,80
Ксенон	Xe	54	131,30
Кюрий	Cm	96	247,07
Лантан	La	57	138,90
Литий	Li	3	6,94
Лоуренсий	Lr	103	260,10
Лютеций	Lu	71	174,97
Магний	Mg	12	24,30
Марганец	Mn	25	54,94
Медь	Cu	29	63,55
Мейтнерий	Mt	109	
Менделевий	Md	101	258,10
Молибден	Mo	42	95,94
Мышьяк	As	33	74,92
Натрий	Na	11	22,99
Неодим	Nd	60	144,24
Неон	Ne	10	20,18
Нептуний	Np	93	237,05
Никель	Ni	28	58,69
Ниобий	Nb	41	92,91
Нобелий	No	102	259,10
Олово	Sn	50	118,71
Осмий	Os	76	190,2
Палладий	Pd	46	106,4
Платина	Pt	78	195,09
Плутоний	Pu	94	239,05
Полоний	Po	84	208,98
Празеодим	Pr	59	140,91
Прометий	Pm	61	146,92
Протактиний	Pa	91	231,04
Радий	Ra	88	226,03
Радон	Rn	86	222
Резерфордий	Rf	104	
Рений	Re	75	186.2
Родий	Rh	45	102,91
Ртуть	Hg	80	200,59
Рубидий	Rb	37	85,47
Рутений	Ru	44	101,07
Самарий	Sm	62	150,35
Свинец	Pb	82	207,19
Селен	Se	34	78,96
Сера	S	16	32,07
Серебро	Ag	47	107,87
Сиборгий	Sg	106	
Скандий	Sc	21	44,96
Стронций	Sr	38	87,62
Сурьма	Sb	51	121,75
Таллий	Tl	81	204,37
Тантал	Ta	73	180,95
Теллур	Te	52	127,60
Тербий	Tb	65	158,92
Технеций	Tc	43	98,91
Титан	Ti	22	47,88
Торий	Th	90	232,04
Тулий	Tm	69	168,93
Углерод	C	6	12,01
Уран	U	92	238,03
Фермий	Fm	100	257,10
Фосфор	P	15	30,97
Франций	Fr	87	223
Фтор	F	9	19,00
Хассий	Hs	108	
Хлор	Cl	17	35,45
Хром	Cr	24	52,00
Цезий	Cs	55	132,90
Церий	Ce	58	140,12
Цинк	Zn	30	65,39
Цирконий	Zr	40	91,22
Эйнштейний	Es	99	252,08
Эрбий	Er	68	167,26

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева



Inorganic Chemistry

Third edition

D. F. Shriver
Morrison Professor of Chemistry
Northwestern University, Evanston, Illinois

P. W. Atkins
Professor of Chemistry, University of Oxford
and Fellow of Lincoln College

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Д. Шрайвер, П. Эткинс

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

1

Перевод с английского
канд. хим. наук *М. Г. Розовой,*
канд. хим. наук *С. Я. Истомина,*
канд. хим. наук *М. Е. Тамм*

под редакцией
д-ра хим. наук, профессора *В. П. Зломанова*

Москва «Мир» 2004

УДК 546
ББК 24.1я73
Ш85

Шрайвер Д., Эткинс П.

Ш85 Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1/Пер. с англ. М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М. Е. Тамм. — М.: Мир, 2004. — 679 с., ил. — (Лучший зарубежный учебник)

ISBN 5-03-003628-8

Современное фундаментальное учебное издание по неорганической химии, написанное известными учеными из США и Великобритании, занимающимися преподавательской деятельностью. Подробно рассматриваются теоретические концепции, лежащие в основе неорганической химии, в том числе квантовомеханический подход к описанию строения атомов и молекул, различные модели химической связи, теория кислот и оснований, окислительно-восстановительные процессы. На базе этих теоретических представлений излагается систематическая химия элементов. Особое внимание уделяется самым «горячим» проблемам современной неорганической химии, в том числе механизмам реакций комплексных соединений, каталитическим реакциям, химии твердого тела, бионеорганической химии. Книга прекрасно иллюстрирована, содержит обширный справочный материал, библиографию и снабжена большим числом задач разной степени сложности (ряд задач сопровождается подробными решениями).

В русском издании книга выходит в двух томах. Том 1 включает главы 1—12.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов.

УДК 546
ББК 24.1я73

РФФИ

Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 01-03-46014

Издание выпущено в свет при поддержке химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Редакция литературы по химии

© D. F. Shriver and P. W. Atkins 1999.
Inorganic Chemistry Third Edition was originally published in English in 1999.
This translation is published by arrangement with Oxford University Press
© перевод на русский язык, оформление, «Мир», 2004

ISBN 5-03-003628-8 (русск.)
ISBN 5-03-003709-8
ISBN 0-19-850331-8 (англ.)

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Химия играет важную роль в жизни современного общества. Химические знания образуют фундамент системы жизнеобеспечения, экологической безопасности человечества. Наряду с такими глобальными проблемами химия решает и многие практические (часто технологические) задачи, такие, как получение новых материалов с заданными свойствами, разработка эффективных катализаторов, новых керамических материалов, полупроводников и т. д.

Перед читателем — перевод 3-го издания учебника (1-е и 2-е издания на русский не переводились; 1-е издание было опубликовано в 1990 г.), который с успехом используется в качестве базового в учебных заведениях США, Канады, Европы и Австралии. В учебнике аргументированно изложены фундаментальные основы взаимосвязи строения, состава, реакционной способности и свойств неорганических соединений, четко прослежены основные закономерности изменения свойств элементов и соединений.

Авторы учебника Дуард Шрайвер и Питер Эткинс — известные ученые и опытные преподаватели. Профессор Д. Шрайвер преподает неорганическую химию в Северо-Западном университете США; область его научных интересов — исследование кластеров переходных металлов. Профессор П. Эткинс читает курс физической химии в Оксфордском университете в Великобритании; он — автор многих учебников по физической и теоретической химии, а также научно-популярных книг; область его научных интересов — теоретическая химия.

По своей композиции учебник включает три части. В первой, теоретической, изложены основные положения метода молекулярных орбиталей в приложении к строению молекул и твердофазных тел (в том числе ионных соединений, полупроводников и материалов, проявляющих сверхпроводимость), причем обсуждаются также форма и симметрия молекулярных орбиталей. Теория кислот и оснований связана с периодическими закономерностями в строении и свойствах; наряду с протолитическими равновесиями подробно анализируются процессы образования многоядерных катионных и анионных форм, в том числе изополи- и гетерополианионов. Модели Льюиса, теория мягких и жестких кислот и оснований используются для объяснения и прогноза реакционной способности соединений элементов разных групп периодической системы в жидких (растворы, расплавы) и твердых фазах. Изложены основы термодинамики. При обсуждении механизма окислительно-восстановительных процессов рассмотрены не только диаграммы Латимера, но и диаграммы окислительно-восстановительных состояний (диаграммы Фроста), а также диаграммы Пурбэ, что выгодно отличает этот учебник от других. Все эти диаграммы могут быть использованы при прогнозировании существования различных форм вещества в растворах; поэтому они имеют практическое значение для биологов, почвоведов, геохимиков и, конечно же, для химиков.

Во второй части, возможно, более кратко, чем хотелось бы, изложена химия элементов и соединений, т. е. фактическая неорганическая химия. При этом использован систематический подход на основе периодического закона Д. И. Менделеева. Закономерности в изменении свойств представлены с помощью модельных построений с учетом природы химической связи. В общих чертах показаны сходство и различие по горизонталям, вертикалям и диагоналям периодической таблицы между соединениями элементов различных групп, а также влияние релятивистского эффекта на устойчивость соединений элементов различных групп в высшей степени окисления.

Заключительная, третья, часть посвящена новейшим достижениям неорганической химии и перспективным проблемам. Достаточно глубоко обсуждается химия металлоорганических соединений, которая бурно развивается на современном этапе. Без перегрузки изложения математическим аппаратом введены основы кинетики и обсуждается механизм некоторых интересных реакций. Логически четко и строго рассмотрены основные положения химии твердого тела, в частности строение и реакционная способность нестехиометрических соединений. Особый интерес вызывают проблемы бионеорганической химии: механизм функционирования ионных бионасосов, транспорт кислорода в живых организмах, механизм фиксации атмосферного азота, ферментативный катализ, фотосинтез и т. д.

Одно из существенных достоинств книги заключается в том, что авторам удалось очень «химически» грамотно подобрать материал, применив удобную и наглядную схему его подачи читателю: в каждой главе имеется краткое введение, используются шрифтовые выделения, различные положения и обобщения иллюстрируются с помощью таблиц и рисунков, по ходу изложения много учебных вопросов, решения которых тут же и приводятся; в конце главы имеются вопросы для повторения (основанные на приведенном в учебнике материале) и «продвинутые» задания (для выполнения которых необходимо обратиться к рекомендованной литературе). Решение некоторых задач подразумевает освоение компьютерных программ, например при несложных расчетах по строению и свойствам простейших молекул. Все это преследует единую цель — увеличить обучающую функцию книги, повысить активность читателя при усвоении материала, способствовать более глубокому пониманию, «разогреть» интерес к предмету.

Редактор и переводчики с согласия авторов постарались исправить те «огрехи», которые им удалось заметить в оригинале. Перевод осуществлен М. Г. Розовой (гл. 1–4, приложения), С. Я. Истоминым (гл. 5–8, приложения), М. Е. Тамм (гл. 9–12), А. И. Жировым (гл. 13–16) и Д. О. Чаркиным (гл. 17–19).

Учебник предназначен для студентов и преподавателей химических специальностей университетов и других высших учебных заведений. Хочется надеяться, что использование этой книги в учебном процессе будет способствовать повышению уровня «химического» образования в высшей школе и приведет в химическую науку, особенно в неорганическую химию, свежие силы юных химиков.

В. П. Зломанов

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Авторам чрезвычайно приятно, что этот учебник переведен на русский язык. Таким образом наши идеи и подходы вышли далеко за стены привычной преподавателю лекционной аудитории и теперь познакомят читателей других стран с нашей позицией по основным проблемам современной неорганической химии. Особенно приятно, что по нашему учебнику смогут заниматься русские студенты, ведь ученые России внесли существенный вклад в развитие химии еще со времен Д. И. Менделеева, который показал, что неорганическая химия — наука строгая и рациональная. Среди химических наук неорганическая химия занимает очень важное место, поскольку охватывает все элементы периодической системы, изучает и объясняет их свойства на основе различных теоретических концепций — термодинамических, структурных и кинетических. Нам довелось быть современниками бурного развития новых областей неорганической химии, среди которых особо выделяются химия современных материалов и бионеорганическая химия. Огромный интерес ученых и практиков вызывают многоликая химия неметаллов, красота переходных металлов и изысканность металлоорганических соединений.

При новых изданиях любой книги, как правило, удается исправить замеченные ошибки и уточнить содержание. К нашему удовольствию, при подготовке русского издания в этом направлении была проведена очень большая работа. Ведь никто, даже студенты, не читают текст так внимательно, как редакторы и переводчики. Поэтому мы глубоко признательны профессору В. П. Зломанову, всему авторскому коллективу переводчиков и ведущему редактору издательства «Мир» канд. хим. наук Е. Э. Григорьевой за те исправления, которые, несомненно, улучшили нашу книгу.

Мы желаем вам, дорогие читатели, увлекательного путешествия в мир неорганической химии. Пусть эта наука раскроется перед вами во всей глубине, сложности и многообразии.

П. Эткинс, Оксфорд

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель этого учебника — представить неорганическую химию в развитии. Неорганическая химия как наука имеет дело со свойствами более сотни химических элементов, среди них — химически высокоактивные металлы (такие, как натрий) и благородные металлы (например, золото), агрессивные неметаллы (окислитель фтор и др.) и инертные газы (гелий и его аналоги). Такое разнообразие предопределяет важное значение этой области химии и проявляемый к ней интерес.

Чтобы дать глубокое и содержательное изложение этой учебной дисциплины, большое внимание в книге уделяется закономерностям в изменении реакционной способности, структуры и свойств элементов в зависимости от их положения в периодической системе. Общие периодические закономерности — это фундамент, необходимый для понимания неорганической химии.

К неорганическим соединениям относятся как ионные вещества, которые могут быть описаны на основе классической электростатики, так и ковалентные соединения и металлы, для которых более подходят модели, построенные на представлениях квантовой механики. Для наглядности и простоты интерпретации свойств неорганических соединений мы используем качественные квантовомеханические модели, например атомные орбитали и на их основе молекулярные орбитали. Подобные подходы при моделировании химической связи должны уже быть знакомы читателям из вводных курсов химии. Развитие теоретических концепций способствовало более глубокому пониманию неорганической химии; качественные модели образования химической связи и изменения реакционной способности наглядны и помогают в систематизации знаний.

Однако неорганическая химия подобно органической химии и биохимии по своей сути наука экспериментальная. Окончательное решение возникающих проблем достигается через экспериментальные наблюдения и измерения путем идентификации продуктов реакции, определения структуры соединений, изучения термодинамических свойств и спектров, измерения скоростей реакций и т. д. До сих пор обширные области неорганической химии остаются малоизученными, а синтез новых и часто необычных неорганических соединений не прекращается. Дальнейшее развитие неорганического синтеза расширяет поле для исследований, при этом происходит открытие соединений с неизвестными ранее структурой, природой связей и реакционной способностью.

Помимо теоретического интереса неорганическая химия имеет большое практическое значение и находится во взаимодействии со всеми другими областями науки. Так, прямая зависимость от неорганической химии с очевидностью наблюдается в химической промышленности. Неорганическая химия «работает» при создании современных материалов (определении их состава и улучшении свойств) — катализаторов, полупроводников, световодов, элементов нелинейных оптических приборов, сверхпроводников и новых керамических материалов. Велико также значение неорганических соединений в окружающей среде; поэтому чрезвычайно активно развивается бионеорганическая химия, одна из приоритетных задач которой состоит в изучении роли ионов металлов, входящих в состав растительных и животных организмов. Эти современные проблемы пронизывают все изложение и более подробно рассмотрены в заключительных главах книги.

При подготовке нового издания мы переработали предыдущее издание, это касается и логического построения, и наглядного представления. Фактически, оно было полностью переписано, сотни иллюстраций переделаны, изменено также расположение материала. При создании этого учебника мы постоянно помнили, что основные наши читатели — студенты, и старались решить наши задачи как опытные педагоги.

Каждой главе предпослано краткое введение, подготавливающее читателя к усвоению предлагаемого далее материала. Хорошо известно, что процесс чтения учебника может быстро стать пассивным, без глубокого понимания и запоминания прочитанного. Чтобы сделать изучение предмета более продуктивным, в конце почти всех разделов имеются краткие резюме, которые предназначены для привлечения читателя к активному осмыслению и содержат краткий обзор изложенного (без претензий на абсолютную полноту; они просто полезны).

В конце каждой главы есть набор упражнений (ответы в конце книги); их цель — помочь в закреплении материала и доведении этой стадии до уровня понимания. Упражнения подробно проработаны и объяснены в «Решебнике» С. Штраусса (Пер. с англ. — М.: Мир, 2004). Студенты, которые использовали предыдущие издания этого руководства, были очень довольны простотой и ясностью изложения материала. Мы полагаем, что «Решебник» выполняет роль очень полезного дополнения к нашему учебнику; в нем показано, как теоретические принципы применяются на практике, поэтому мы выделили маленьким значком (напоминающим раскрытую книгу) тот материал, который проработан в «Решебнике» (помимо объяснений к упражнениям). Дополнительные задания (после «Упражнений») предназначены для тех, кто желает достичь более глубокого изучения, многие из них требуют обращения к современным публикациям в научной периодике.

Все главы, вошедшие в часть I «Теоретические основы неорганической химии», были в значительной степени изменены по сути своего содержания и композиции с тем, чтобы обеспечить логические связи предлагаемого материала и ясность изложения. Это же замечание распространяется и на часть II «Систематическая химия элементов»; теперь она начинается с водорода и затем «развивается» в соответствии с периодической системой. Чтобы не отступать от этого плана, глава по металлоорганическим соединениям элементов главных групп перенесена в часть III. Фактический материал по химии элементов (ч. II) излагается строго на основе тех теоретических концепций, которые введены в ч. I, что обеспечивает обучающемуся твердый фундамент знаний по неорганической химии. Такой подход помог нам логично и последовательно обобщить множество экспериментальных фактов, несмотря на то что мы были ограничены объемом книги.

В части III «Современные проблемы неорганической химиии» мы представляем основные достижения в научно-исследовательских направлениях, включая электронную спектроскопию, кинетику и механизмы реакций, металлоорганическую химию, катализ, химию твердого тела и бионеорганическую химию. Эти главы были значительно переработаны и дополнены, чтобы сделать их более доступными для понимания и обеспечить информацию о самых последних

исследованиях. Существенные изменения претерпела глава по бионеорганической химии, благодаря чему обучающийся сможет ближе познакомиться с современными исследованиями.

Обращаем внимание, что доступная информация размещена на наших двух сайтах: www.oup.co.uk/best.textbooks/ichem3e и www.whfreeman.com/chemistry. Для более подробной и обширной информации, чем та, которую мы могли обеспечить в своей книге, мы рекомендуем читателям ряд других учебных пособий. Два очень хороших учебника: *Greenwood N. N., Earnshaw A.*, Chemistry of the elements. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997; *Cotton F. A., Wilkinson G.*, Advanced inorganic chemistry. Wiley, New York, 1988. Великолепные источники для более подробной информации: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R.B. King, Wiley, New York, 1994; Comprehensive organometallic chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Elsevier, Oxford, 1987 and 1995; Comprehensive coordination chemistry, ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, 1987. Промышленные неорганические процессы рассмотрены в книге *Buchner W., Schliebs R., Winter G., Buchel K. H.*, Industrual inorganic chemistry VCH, Deerfield Beach, 1989. Можно также рекомендовать два многотомных издания по химической технологии: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology Wiley-Interscience, 1991 et seq.; Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry VCH, Deerfield Beach, 1985 et seq.

Мы очень старались, чтобы в нашей книге не было ошибок. Соблюсти это оказалось чрезвычайно трудно, поскольку в нашей стремительно развивающейся области науки сегодняшнее знание быстро сменяется завтрашним. Мы благодарны всем коллегам, кто потратил время на тщательное вычитывание разных вариантов рукописи, а также очень многим (перечисление их имен заняло бы слишком много места) читателям, которые откликнулись на более ранние издания нашей книги доброжелательными отзывами, полными полезных советов.

Нашим соавтором в первых двух изданиях был К. Лэнгфорд, который не участвовал в работе над этим изданием; однако его вклад в предыдущие издания оказал значительное влияние на содержание и сам стиль этого учебника.

Мы хотим еще раз поблагодарить наших издателей за понимание и помощь, которую они обеспечили на всех стадиях трудного и отнимающего много времени процесса создания такой сложной по структуре книги, как эта. Мы отдаем дань их терпению, мудрости и пониманию.

Эванстон — *Д. Шрайвер*
Оксфорд — *П. Эткинс*

БЛАГОДАРНОСТИ

Как и при работе над предыдущим изданием, нам очень помогли советы и замечания наших коллег. Многие преподаватели и студенты, а также некоторые переводчики нашей книги на иностранные языки сделали очень полезные предложения по переработке книги. Особенную признательность мы хотим выразить за помощь, которую нам оказали:

доктор Х. Эспинол, Ливерпульский университет
доктор Ф. Бейли, Эдинбургский университет
доктор Р. Бейли, Ренселерский политехнический институт (Нью-Йорк)
проф. Д. Брюс, Эксетерский университет
доктор К. Бакли, Институт Северо-Восточного Уэльса
доктор У. Байерс, Ольстерский университет
проф. М. Коуай, Университет Альберты (Канада)
доктор П. Крэгг, Брайтонский университет
проф. Д. Дэктерникс, Университет Дейкина (Виктория, Австралия)
доктор М. Дьюер, Кембриджский университет
доктор Д. Эдуардс, Батский университет
проф. Дж. Эванс, Саутгемптонский университет
проф. Д. Фентон, Шеффилдский университет
проф. Р. Гоулд, Эдинбургский университет
доктор Е. Грин, Гринвичский университет
доктор М. Хэлкроу, Кембриджский университет
доктор Д. Хаус, Кентерберийский университет
проф. М. Джонсон, Университет Нью-Мексико
проф. С. Джуриссон, Миссурийский университет
проф. М. Кёрк, Университет Нью-Мексико
доктор К. Кайт, Эксетерский университет
доктор У. Ливейсон, Саутгемптонский университет
проф. Д. Линн мл., ИПФУ (Форт-Уэйн, Индиана)
доктор Д. Мэнс, Университет Пейсли
доктор К. Мартин, Кембриджский университет
доктор Э. Осборн, Эксетерский университет
доктор Э. Паркинс, Лондонский Королевский колледж
проф. Э. Пидкок, Университет Центрального Ланкашира
проф. Д. Рэнкин, Эдинбургский университет
доктор П. Рейсби, Кембриджский университет
доктор Дж. Росон, Кембриджский университет
доктор Дж. Рид, Университет Кларка (Атланта, Джорджия)
доктор Р. Рив, Сандерлендский университет
доктор Л. Роукер, Бёрке-колледж (Кентукки)
доктор Д. Росейнски, Эксетерский университет
проф. П. Сэдлер, Эдинбургский университет
доктор Й. Солтер, Эксетерский университет
проф. Р. Слейд, Суррейский университет
доктор Э. Слейт, Орегонский университет
проф. Л. Шталь, Университет Северной Дакоты
проф. Л. Тесслер, Акронский университет (Огайо)
доктор Г. ван де Вельде, Твентенский университет (Нидерланды)
проф. И. ван Хооф, Эйндховенский технический университет (Нидерланды)
проф. М. Веллер, Саутгемптонский университет
проф. А. Вест, Абердинский университет
проф. М. Виколас, Университет Западного Вашингтона
проф. Р. Уильямс (Альбукерке, Нью-Мексико)
доктор М. Уинтер, Шеффилдский университет
доктор Л. Райт, Оклендский университет

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АДФ	аденозиндифосфат
АТФ	аденозинтрифосфат
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
г.	газ
ДМСО	диметилсульфоксид (dmso — в координационной сфере)
ДМФА	диметилформамид
ж.	жидкость
ИК	инфракрасная область спектра
КВЭ	кластерные валентные электроны
КД	круговой дихроизм
КР	комбинационное рассеяние
КЧ	координационное число
МО	молекулярная орбиталь
МП	межвалентные переходы
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
ОЭПВО	отталкивание электронных пар валентной оболочки
ПЗ	перенос заряда
ПЗЛМ	перенос заряда лиганд–металл
ПЗМЛ	перенос заряда металл–лиганд
ПМР	протонный магнитный резонанс
ПР	произведение растворимости
СЛК	симметризованная линейная комбинация
тв.	твердое вещество
ТГФ	тетрагидрофуран (tgf — в координационной сфере)
т. кип.	температура кипения
т. пл.	температура плавления
т. разл.	температура разложения
т. субл.	температура сублимации
УФ	ультрафиолетовая область спектра
ФЭС	фотоэлектронная спектроскопия
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭСПЛ	энергия стабилизации полем лигандов
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

A	массовое число элемента
aq	водный раствор
B	средняя энтальпия связи
C_n	поворотная ось симметрии n-го порядка
c	концентрация
E	энергия
E_0	нулевая энергия
E°	стандартный электродный потенциал
E°_B	электродный потенциал при pH 14
$E^\oplus$	электродный потенциал при pH 7

E_a	сродство к электрону
$E_к$	кинетическая энергия
$E_{св}$	энергия связи ядра
E_g	запрещенная зона
E_v	колебательная энергия
e, e^-	электрон
F	сила
G	свободная энергия Гиббса
ΔG	свободная энергия процесса
H	энтальпия
ΔH	энтальпия процесса
ΔH_L	энтальпия кристаллической решетки
I	энергия ионизации
i	центр инверсии и операция инверсии
K	константа равновесия
K_a	константа кислотности
K_b	константа основности
K_{sol}	константа автопротолиза растворителя
K_w	константа автопротолиза воды
k	константа скорости реакции
k	силовая постоянная
L	лиганд
l	орбитальное квантовое число
m	масса
m_l	магнитное квантовое число
m_s	спиновое квантовое число
n	главное квантовое число
n	нейтрон
O_h	группа симметрии куба
P	функция радиального распределения
P	заселенность орбиталей в зоне
P	энергия спаривания электронов
p	протон
$R(r)$	радиальная волновая функция
R_e	равновесная длина связи
r	радиус
S	энтропия
ΔS	энтропия процесса
S_n	зеркально-поворотная ось симметрии n-го порядка
S, s	спин
sol	любой растворитель, кроме воды
T	температура по шкале Кельвина
T_d	группа симметрии тетраэдра
t	время
V	объем
V	потенциальная энергия кристаллической решетки
$Y(\theta, \varphi)$	угловая волновая функция
Z	атомный номер элемента
$Z_{эфф}$	эффективный заряд ядра

z	заряд иона (в единицах e)
α	доля частиц в растворе
β	общая константа образования комплекса
Δ	нагревание (на стрелке в уравнении реакции)
Δ_o, $\Delta_т$, $\Delta_{кв}$	энергия стабилизации полем лигандов при октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном расположении лигандов соответственно
δ^+	частичный положительный заряд
δ^-	частичный отрицательный заряд
ε	молярный коэффициент поглощения
ε	диэлектрическая проницаемость среды
η	перенапряжение
λ	длина волны
μ	магнитный момент
μ	мостиковый лиганд
μ	химический потенциал
ν	частота
$\tilde{\nu}$	волновое число
ξ	электростатический параметр
ρ	отношение ионных радиусов
ρ	плотность состояний
ρ	удельное сопротивление
σ	плоскость симметрии и отражение в плоскости
σ	постоянная экранирования
σ	удельная электропроводность
$\chi_м$	электроотрицательность по Малликену
$\chi_{ор}$	электроотрицательность по Оллреду—Рохову
$\chi_п$	электроотрицательность по Полингу
Ψ, ψ	волновые функции

В нижнем индексе

ат	атомный, атомизации
гидр	гидратации
дисс	диссоциации
ион	ионный, ионизации
ков	ковалентный
мет	металлический
пер	перехода
равн	равновесия
ср-ва	сродства к электрону
субл	сублимации
f	образования
m	молярный
r	реакции

В верхнем индексе

$\neq$	активированное (переходное) состояние; процесс активации

Обозначения наиболее распространенных лигандов и органических заместителей см. в табл. 7.1 и 15.1 соответственно.

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В семи главах этой части книги излагаются основы неорганической химии. В первых четырех главах на базе принципов квантовой теории развиваются представления о структуре атомов, молекул и твердых тел. Глава 1 посвящена строению атома, поскольку все модели химической связи основаны на свойствах атомов. В следующей главе представлена самая простая модель связи — ионная связь, при этом используются разнообразные данные о структурах и свойствах ионных кристаллов. Глава 3 посвящена ковалентной связи, которая рассматривается с точки зрения разных теоретических концепций. Глава 4 раскрывает роль строгого анализа симметрии при обсуждении химической связи, физических свойств соединений и молекулярных колебаний.

В двух следующих главах уделяется внимание двум важнейшим типам химических реакций. В главе 5 рассматривается кислотно-основное взаимодействие, при котором происходит передача протона или обобществление электронной пары. Анализ двух указанных механизмов реакций помогает систематизировать огромный материал по неорганической химии, так как они охватывают широчайший спектр реакций. Глава 6 посвящена другому важнейшему типу химического взаимодействия — окислительно-восстановительным процессам; излагается подход к их систематизации на основе электрохимических данных.

В главе 7 теоретические концепции, которые обсуждались в первых шести главах, используются для характеристики координационных соединений переходных металлов. В этой главе показана роль симметрии в определении электронной структуры молекул и вводятся некоторые элементарные представления о механизмах реакций комплексных соединений.

1 СТРОЕНИЕ АТОМА

В этой главе рассматриваются современные представления о происхождении и природе материи в нашей Солнечной системе. Далее обсуждаются атомные свойства элементов и кратко излагается подход к описанию поведения электрона в атоме. Рассматриваются закономерности в изменении таких атомных свойств, как радиусы и расположение энергетических уровней, и предлагается анализ этих закономерностей с привлечением квантовой теории, причем квантовомеханические понятия вводятся на качественном уровне с помощью наглядных представлений, а не строгих математических выражений. Даны также определения некоторых атомных параметров, возможно, уже знакомых читателю; это, прежде всего, атомные и ионные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону и электоотрицательность. В последующих главах показано, как полезны эти понятия для объяснения закономерностей в изменении химических и физических свойств и структуры неорганических соединений.

Факт расширения Вселенной лежит в основе современных представлений о том, что 15 миллиардов лет назад материя была сконцентрирована в очень малом объеме, а затем начала резко расширяться. Это событие называют **Большим взрывом**. Сразу после Большого взрыва при температуре около 10^9 K элементарные частицы обладали слишком большой кинетической энергией, чтобы соединяться между собой, образуя формы, известные сегодня. Однако Вселенная, расширяясь, остывала, частицы двигались все медленнее и скоро стали под воздействием различных сил притягиваться друг к другу. В частности, появление атомных ядер обязано так называемому **сильному взаимодействию** (короткодействующему, но чрезвычайно сильному притяжению) между нуклонами (протонами и нейтронами). При дальнейшем падении температуры материи получили развитие относительно слабые, но дальнодействующие взаимодействия между электрическими зарядами — **электромагнитные взаимодействия**, которые связали электроны с ядрами с образованием атомов.

Свойства элементарных частиц, необходимых в химии, приведены в табл. 1.1. Из этих элементарных частиц образовано более ста химических элементов (в настоящее время считаются открытыми 109 элементов), каждый из них имеет свой **атомный номер** Z, который соответствует числу протонов в ядре атома. Многие элементы представлены несколькими **изотопами**, атомы которых имеют одинаковый атомный номер, но разную атомную массу. Таким

Таблица 1.1. Элементарные частицы, которыми оперируют в химии

Частица	*Символ*	*Масса, а.е.м.*[а)]	*Массовое число*	*Заряд, e*[б)]	*Спин*
Электрон	e^-	$5{,}486 \cdot 10^{-4}$	0	−1	1/2
Протон	p	1,0073	1	+1	1/2
Нейтрон	n	1,0087	1	0	1/2
Фотон	γ	0	0	0	1
Нейтрино	ν	~ 0	0	0	1/2
Позитрон	e^+	$5{,}486 \cdot 10^{-4}$	0	+1	1/2
α-Частица	α	[ядро $^4_2He^{2+}$]	4	+2	0
β-Частица	β	[e^-, испускаемый из ядра]	0	−1	1/2
γ-Квант	γ	[электромагнитное излучение, испускаемое ядром]	0	0	1

[а)] а.е.м. — атомная единица массы. 1 а.е.м. = $1{,}6605 \cdot 10^{-27}$ кг.
[б)] Абсолютная величина заряда электрона $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

образом, изотопы отличаются **массовым числом** A, равным сумме числа протонов и числа нейтронов в ядре. Иногда A более правильно называют «нуклонным числом». Водород, например, имеет три изотопа. В каждом случае $Z = 1$, т. е. ядро содержит один протон. Самый распространенный изотоп водорода имеет $A = 1$ и обозначается ^{1}H; его ядро состоит из одного протона. Значительно менее распространен дейтерий (только 1 атом на 6000) — изотоп с $A = 2$. Это массовое число показывает, что кроме протона ядро дейтерия содержит один нейтрон. Формально дейтерий обозначается ^{2}H, но обычно используют символ D. Третий — короткоживущий радиоактивный изотоп водорода тритий ^{3}H, или T. Его ядро содержит один протон и два нейтрона. Иногда при записи полезно указывать также атомный номер элемента, который записывается слева внизу от символа, тогда три изотопа водорода можно записать как $^1_1$H, $^2_1$H и $^3_1$H.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Согласно современным представлениям, спустя 2 ч после Взрыва температура упала настолько, что в основном материя была образована атомами H (89%) и атомами He (11%). И, как следствие этого, водород и гелий — самые распространенные элементы Вселенной (рис. 1.1). Однако в результате протекания ядерных реакций образовался широкий ассортимент других элементов, что весьма обогатило разнообразие материи во Вселенной.

1.1. Ядерный синтез легких элементов

Происхождение самых ранних звезд объясняют гравитационной конденсацией «облаков», состоящих из атомов водорода и гелия. Сжатие этих облаков под влиянием гравитации привело к сильному повышению температуры и плотности внутри них, что вызвало протекание процессов слияния ядер. Самые ранние ядерные реакции были очень похожи на те, которые сейчас изучаются в рамках международной программы управляемого ядерного синтеза.

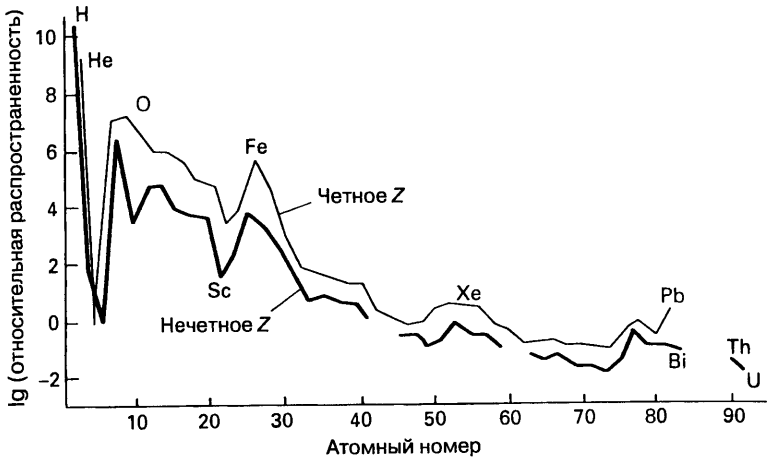


Рис. 1.1. Распространенность химических элементов во Вселенной. Элементы с нечетными Z менее устойчивы, чем их соседи с четными Z. Здесь использована относительная шкала распространенности по Si, т. е. число атомов каждого элемента на 10^6 атомов Si.

При слиянии легких ядер образуются элементы с более высокими атомными номерами и высвобождается энергия. Например, в ядерной реакции между α-частицами (ядрами ^{4}He, состоящими из двух протонов и двух нейтронов) и ядрами углерода-12 образуются ядра кислорода-16 и γ-кванты:

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O} + \gamma$$

При этом выделяется энергия 7,2 МэВ[1]. В ядерных реакциях высвобождается значительно больше энергии, чем при обычных химических реакциях, потому что ядерные взаимодействия значительно сильнее, чем электромагнитные силы, которые удерживают электроны в атоме. В то время как при протекании обычной химической реакции может выделиться около 10^3 кДж/моль, в ядерной реакции высвобождается в миллион раз больше энергии — около 10^9 кДж/моль. В ядерных реакциях **нуклид**, т. е. ядро с атомным номером Z и массовым числом A, обозначается ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}$, где E — символ химического элемента. Заметим, что в уравнении ядерной реакции сумма массовых чисел исходных реагентов равна сумме массовых чисел продуктов ($12 + 4 = 16$). Аналогично, для реагентов и продуктов ядерных реакций равны и суммы ($6 + 2 = 8$) атомных номеров (при этом электрон e^- обозначают как ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$, а позитрон e^+ — как ${}^{0}_{1}\mathrm{e}$. Позитрон — это положительно заряженная частица, имеющая нулевое массовое число и единичный положительный заряд. При испускании таких частиц массовое число нуклида не меняется, а атомный номер уменьшается на единицу, так как ядро теряет один положительный заряд, т. е. это эквивалентно превращению в ядре протона в нейтрон: ${}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + \mathrm{e}^+ + \nu$. Нейтрино ν —

[1] Электронвольт (1 эВ) — это энергия электрона, движущегося в электрическом поле при разности потенциалов 1 В. Отсюда следует, что $1\,\text{эВ} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж, что эквивалентно 96,48 кДж/моль, $1\,\text{МэВ} = 10^6$ эВ.

это электрически нейтральная частица с очень маленькой (возможно, нулевой) массой.

Элементы с атомными номерами до 26 были синтезированы внутри звезд. Такие элементы являются продуктами процесса слияния ядер, называемого «ядерным горением». В данных реакциях, которые не следует путать с обычными химическими реакциями горения, участвовали ядра H и He; протекал и более сложный цикл ядерных слияний, катализируемый ядрами C. (Звезды, образовавшиеся на самых ранних стадиях эволюции космоса, испытывали недостаток в атомах C, и в них реализовывался другой, некаталитический механизм реакции.) Некоторые из самых важных реакций в данном цикле следующие:

Протонный захват ядром углерода-12:	$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N} + \gamma$
Позитронный распад, сопровождающийся испусканием нейтрино:	$^{13}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + \mathrm{e}^+ + \nu$
Протонный захват ядром углерода-13:	$^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \gamma$
Протонный захват ядром азота-14:	$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{15}_{8}\mathrm{O} + \gamma$
Позитронный распад, сопровождающийся испусканием нейтрино:	$^{15}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{15}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^+ + \nu$
Протонный захват ядром азота-15:	$^{15}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\alpha$

В результате этой последовательности ядерных реакций четыре протона (четыре ядра ^{1}H) превращаются в одну α-частицу (ядро ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$):

$$4\,{}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + 2\mathrm{e}^+ + 2\nu + 3\gamma$$

Такие реакции протекают с заметной скоростью в интервале температур от 5 до 10 МК (где 1 МК = 10^6 К). В этом состоит второе отличие ядерных реакций от химических, так как химические реакции протекают при температурах в сотни тысяч раз ниже. Столкновения частиц, имеющих среднюю энергию, могут приводить к химическим превращениям, но только столкновение частиц с очень высокой энергией приводит к преодолению активационного барьера, характерного для ядерных процессов.

Более тяжелые элементы образуются в достаточном количестве, когда водород полностью сгорает, и сжатие звездного ядра приводит к повышению плотности вещества до 10^8 кг/м^3 (это примерно в 10^5 раз больше плотности воды) и температуры до 100 МК. В этих экстремальных условиях становятся возможными процессы так называемого «горения» гелия. Низкая распространенность бериллия в современной Вселенной связана с тем, что ядра ${}^{8}_{4}\mathrm{Be}$, образующиеся в результате столкновения между α-частицами, реагируют дальше с α-частицами, превращаясь в ядра углерода $^{12}_{6}\mathrm{C}$:

$${}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + \gamma$$

Таким образом, горение гелия как стадия звездной эволюции не приводит к образованию бериллия в качестве устойчивого конечного продукта. По той же причине мало распространены литий и бор. Ядерные реакции синтеза этих трех элементов все еще неясны, но они могут образоваться в результате распада ядер C, N и O при столкновении с частицами высоких энергий.

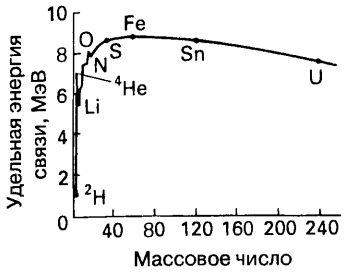


Рис. 1.2. Энергии связи ядер. Чем больше энергия связи, тем более устойчиво ядро. Ядро ^{56}Fe самое устойчивое.

Элементы также могут быть получены в ядерных реакциях нейтронного (n) захвата с испусканием протона:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p}$$

Эта реакция все еще продолжается в нашей атмосфере под воздействием космических лучей, таким образом поддерживается постоянная концентрация радиоактивного изотопа углерода-14 на Земле.

Высокая распространенность железа и никеля во Вселенной связана с тем, что их ядра самые устойчивые. Устойчивость ядер характеризуется **энергией связи ядра** $E_{\text{св}}$, которая равна разности между энергией ядра и суммарной энергией составляющих его (изолированных) протонов и нейтронов. По теории относительности Эйнштейна масса и энергия связаны соотношением $E = mc^2$, где c — скорость света. Следовательно, если масса ядра отличается от суммы масс его компонентов на величину $\Delta m = m_{\text{нуклонов}} - m_{\text{ядра}}$, то энергия связи равна

$$E_{\text{св}} = (\Delta m)c^2 \qquad (1)$$

Величина Δm называется дефектом массы. Положительная энергия связи соответствует ядрам, которые имеют более низкую энергию (или меньшую массу), чем составляющие их нуклоны. Энергия связи ^{56}Fe, например, есть разность между энергией ядра ^{56}Fe и энергией 26 протонов и 30 нейтронов.

На рис. 1.2 показана зависимость удельной энергии связи ядра от массового числа ядра для всех элементов (удельная энергия связи — это отношение энергии связи ядра́ к числу составляющих его нуклонов, т. е. $E_{\text{св}}/A$, где A — массовое число). Железо (и никель) находятся в максимуме кривой, потому что нуклоны в их ядрах связаны более прочно, чем в других нуклидах. Из этой кривой трудно установить закономерности в изменении энергии связи ядер в зависимости от атомного номера элемента при переходе от четного элемента к нечетному. С этой целью можно использовать распространенность элементов в космосе; оказывается, что нуклиды с четными атомными номерами более распространены, чем нуклиды с нечетными номерами, следовательно, ядра четных элементов более устойчивы, чем нечетных.

Суммарное массовое число и суммарный заряд не меняются при ядерных реакциях; большая энергия связи отвечает более устойчивым ядрам. Легкие элементы образовались в результате ядерных реакций в звездах, состоящих из первичных элементов — водорода и гелия.

1.2. Ядерный синтез тяжелых элементов

Поскольку ядра железа и близких к нему по атомным номерам элементов наиболее устойчивы, то тяжелые ядра должны были возникать в результате процессов, сопровождающихся поглощением энергии. Эти процессы включали захват свободных нейтронов, которых не было на ранних стадиях эволюции звезд; нейтроны могли появиться позже, например при следующей реакции:

$$^{23}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{26}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

В условиях интенсивного нейтронного потока, как в сверхновой (взорвавшейся) звезде, ядро может последовательно захватывать нейтроны и превращаться в более тяжелые изотопы. Однако в определенный момент создается ситуация, при которой образовавшееся ядро претерпевает β-распад, т. е. испускает быстрый электрон e^-. При β-распаде массовое число нуклида не меняется, а атомный номер увеличивается на 1 (при испускании электрона увеличивается заряд ядра), т. е. образуется новый элемент. Например:

Нейтронный захват:	$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} + \gamma$
Последующий β-распад, сопровождающийся испусканием нейтрино:	$^{99}_{42}\mathrm{Mo} \longrightarrow {}^{99}_{43}\mathrm{Tc} + \mathrm{e}^- + \nu$

Дочерний нуклид, продукт ядерной реакции (в этом примере изотоп технеция $^{99}_{43}$Tc) может поглощать другой нейтрон; этот процесс будет продолжаться, причем образуются все более тяжелые элементы.

Тяжелые элементы образуются в процессах, которые включают нейтронный захват с последующим β-распадом.

Пример 1.1. ***Уравнения ядерных реакций.***

Полагают, что внутри холодных звезд («красных гигантов») протекает синтез тяжелых элементов, причем одной из стадий является нейтронный захват. Например, при синтезе $^{69}_{31}$Ga из $^{68}_{30}$Zn исходный изотоп цинка путем нейтронного захвата превращается в более тяжелый изотоп $^{69}_{30}$Zn, который затем подвергается β-распаду. Напишите уравнения соответствующих ядерных реакций.

Ответ. При нейтронном захвате массовое число нуклида повышается на 1, а атомный номер не меняется (следовательно, образуется изотоп того же элемента):

$$^{68}_{30}\mathrm{Zn} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{69}_{30}\mathrm{Zn} + \gamma$$

Избыток энергии выделяется при испускании фотона. При β-распаде, т. е. при потере ядром электрона, массовое число не меняется, а атомный номер увеличивается на 1. Цинк имеет атомный номер 30, следовательно, дочерний нуклид должен иметь атомный номер $Z = 31$, что соответствует галлию:

$$^{69}_{30}\mathrm{Zn} \longrightarrow {}^{69}_{31}\mathrm{Ga} + \mathrm{e}^-$$

Предполагается также испускание нейтрино, но это пока не подтверждено экспериментально, так как нейтрино электрически нейтрально, а его масса близка к нулю.

Вопрос 1.1. Напишите уравнение реакции нейтронного захвата для $^{80}_{35}$Br.

1.3. Классификация химических элементов

Некоторые вещества, которые теперь называют химическими элементами, были известны с античных времен; имеются в виду углерод, сера, железо, медь, серебро, золото и ртуть. К началу XIX в. стараниями алхимиков, а потом и химиков к этому ряду были добавлены еще 18 элементов. К тому времени было даже сформулировано определение элемента, которое чем-то похоже на современное: «Элемент — это вещество, состоящее из атомов одного типа». (Сейчас, конечно, под «типом» атома имеют в виду атом с определенным атомным номером.) К этому же времени относится и значительное развитие экспериментальных методов, что позволило из оксидов и других соединений получать элементы. Огромную роль сыграло открытие электролиза. Число известных элементов значительно увеличилось к концу XIX в., когда был, в частности, открыт метод атомной спектроскопии, позволяющий изучать характеристическое электромагнитное излучение, испускаемое термически возбужденными атомами. Спектроскопические исследования намного облегчили обнаружение неизвестных прежде элементов.

а) Классификация элементов и периодичность

Общепринято деление элементов на **металлы** и **неметаллы**. Металлы (например, железо и медь) — это, как правило, твердые вещества, имеющие характерный металлический блеск, ковкие и пластичные, проводящие электрический ток при комнатной температуре. К неметаллам относятся в основном газы (кислород) и жидкости (бром), а также твердые вещества, которые не обладают заметной проводимостью (сера). В основе этой классификации лежат химические свойства элементов (это уже обсуждалось в вводных разделах химии, которые изучаются в средней школе):

1. Металлы взаимодействуют с неметаллами с образованием соединений, которые являются обычно твердыми нелетучими веществами (например, хлорид натрия).,
2. При взаимодействии неметаллов друг с другом, как правило, образуются летучие молекулярные соединения (например, трихлорид фосфора).
3. При взаимодействии (или просто смешивании) двух или нескольких металлов они образуют сплавы, обладающие всеми свойствами металлов.

Более детальная классификация элементов была предложена Д. И. Менделеевым в 1869 г. Теперь каждый химик знает **Периодическую систему элементов** Д. И. Менделеева. Менделеев расположил известные элементы в порядке увеличения атомного веса (молярной массы). При этом было обнаружено, что элементы с похожими химическими свойствами повторяются, что позволило объединить их в группы. Например, для некоторых элементов были известны соединения с водородом, и по формулам водородных соединений эти элементы были объединены в две группы:

CH_4	NH_3
SiH_4	PH_3
GeH_4	AsH_3
SnH_4	SbH_3

Другие соединения этих элементов также проявляют групповое сходство в формулах, например CF_4 и SiF_4 в первой группе и NF_3 и PF_3 во второй.

В своей классификации Менделеев придавал первостепенное значение химическим свойствам элементов. В то же самое время немецкий ученый Л. Мейер при изучении физических свойств элементов установил, что они также периодически повторяются с увеличением атомного веса (атомной массы). На рис. 1.3 показан классический пример изменения молярных объемов (объем 1 моля атомов) элементов в зависимости от атомного номера.

Менделеев представил наглядный пример использования периодической системы для корректного предсказания химических свойств неизвестных элементов, которым соответствовали в то время еще не заполненные клетки таблицы. Например, по положению в таблице он предсказал число образуемых ими связей. Аналогичные выводы из периодической системы до сих пор используются химиками-неорганиками для объяснения закономерностей в изменении физических и химических свойств соединений, а также при разработке методов синтеза еще неизвестных соединений. Например, тот факт, что углерод и кремний находятся в одной группе периодической системы, позволяет предположить существование соединений типа $R_2Si{=}SiR_2$ по аналогии с хорошо

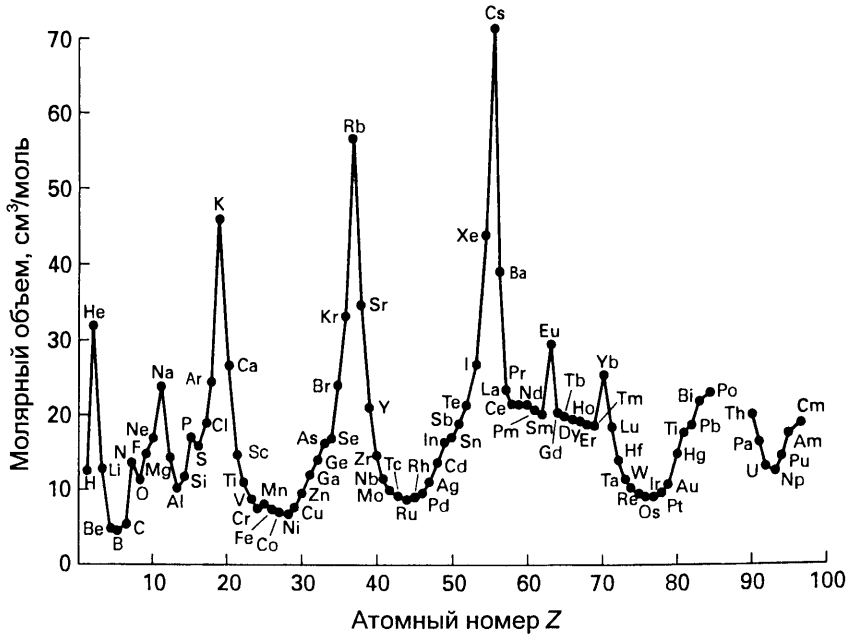


Рис. 1.3. Периодическая зависимость молярного объема элемента от атомного номера.

изученными алкенами $R_2C{=}CR_2$. Соединения с двойной связью кремний—кремний (дисилаэтены) действительно существуют, но они были открыты только в 1981 г., когда химики добились успеха в выделении устойчивых членов этого ряда.

Все элементы можно разделить на металлы и неметаллы в соответствии с их физическими и химическими свойствами. Д. И. Менделеев первый предложил систематическое распределение элементов по группам, весьма сходное с современной периодической таблицей.

б) Периодическая система элементов. Современный вариант

Общие принципы и сам вид современной периодической системы хорошо знакомы (рис. 1.4) и здесь изложены лишь кратко.

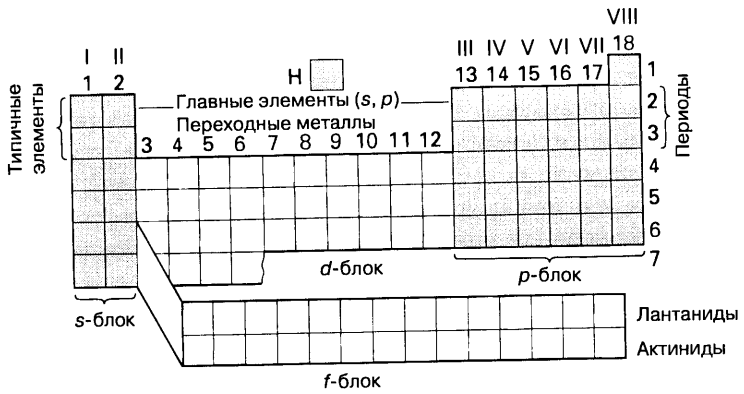


Рис. 1.4. Общая структура периодической системы. Закрашенные области соответствуют элементам главных групп. Сравнивая эту схему с полной формой таблицы, приведенной на форзаце, можно определить, какие элементы относятся к каждому блоку.

Элементы в таблице расположены в порядке возрастания атомных номеров, а не атомных масс. Атомный номер элемента показывает число электронов в атоме и, следовательно, является более фундаментальным свойством, чем атомная масса. Горизонтальные ряды называются **периодами**, а вертикальные — **группами**[1]. Часто, определяя место элемента в таблице, указывают лишь номер группы, например галлий находится в 13-й группе; некоторые группы называют по самому легкому элементу, например, галлий находится в группе бора. Элементы одной группы называются родственными (так, натрий, калий и литий — родственные элементы).

[1] Система нумерации групп, приведенная на рис. 1.4, рекомендована ИЮПАК (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry), который занимается разработкой рекомендаций по номенклатуре, символам, единицам измерения и обозначениям. Правила, касающиеся периодической системы и неорганических веществ, представлены в Nomenclature of inorgamic chemistry, Blackwell Scientific, Oxford, 1990. (Есть перевод: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. — М.: ВИНИТИ, 1979.)

Периодическая система разделена на четыре блока, как показано на рис. 1.4. Члены s- и p-блоков относятся к **элементам главных групп**, а d-элементы (часто за исключением элементов 12-й группы: цинка, кадмия и ртути) называются **переходными элементами**. Элементы f-блока подразделяются на более легкие (атомные номера 57–71) **лантаниды** и более тяжелые (атомные номера 89–103) **актиниды.** Наиболее типичными представителями своих групп являются элементы первых трех периодов (от водорода до аргона).

До настоящего времени не принята единая система нумерации групп. На рис. 1.4 показаны две системы нумерации: традиционная, в которой римскими цифрами от I до VIII обозначаются главные группы, и рекомендуемая ИЮПАК, в которой группам s-, d- и p-блоков присваиваются номера от 1 до 18. Группы f-элементов не пронумерованы, так как очень мало сходства между лантанидами и актинидами, расположенными периодом ниже.

Периодическая таблица разделена на периоды и группы; группы относятся к четырем большим блокам; к элементам главных групп относятся элементы s- и p-блоков.

СТРОЕНИЕ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ

Расположение элементов в периодической системе отражает периодические изменения в электронном строении атомов. Сначала рассматриваются **водородоподобные атомы**, которые имеют только один электрон, и, следовательно, при их описании не нужно учитывать сложные эффекты электрон-электронного отталкивания. К водородоподобным атомам относятся ионы He^+ и C^{5+} (обнаруженные внутри звезд), а также сам атом водорода. Затем концепция таких атомов используется для описания структур **многоэлектронных атомов,** т. е. атомов, которые имеют более одного электрона.

1.4. Основные принципы квантовой механики

Поскольку электронное строение атомов должно быть выражено в терминах квантовой механики, необходимо сделать краткий обзор основных принципов и терминологии данного способа описания строения материи. Фундаментальным принципом квантовой механики является положение о том, что *материя имеет волновые свойства.* Для макроскопических объектов они несущественны, но определяют природу элементарных частиц (например, электронов).

Электрон описывается волновой функцией ψ, которая является функцией пространственных координат x, y, z и времени t. Согласно **интерпретации Борна**, *вероятность* нахождения частицы в бесконечно малом объеме пространства пропорциональна квадрату ψ^2 ее волновой функции[1]. Следовательно, можно сказать, что велика вероятность найти частицу там, где ψ^2 имеет большое значение, а там, где ψ^2 равна нулю, частица не существует (рис. 1.5). Величина ψ^2 называется **плотностью вероятности** частицы. Смысл этого

[1] Если волновая функция — комплексная величина, т. е. имеет действительную и мнимую части, вероятность пропорциональна квадрату модуля $\psi^*\psi$, где ψ^* — функция, комплексно-сопряженная ψ. Для простоты будем полагать, что ψ — действительная функция.

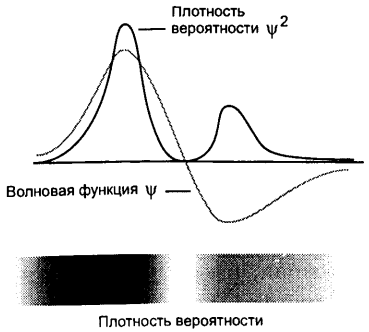


Рис. 1.5. В соответствии с борновской интерпретацией волновой функции ее квадрат равен плотности вероятности. В узловой точке плотность вероятности равна нулю. В нижней части рисунка плотность вероятности показана интенсивностью окраски.

понятия заключается в том, что произведение ψ^2 на бесконечно малый объем $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ пропорционально вероятности нахождения электрона в этом элементе объема. Вероятность равна $\psi^2\mathrm{d}\tau$, если волновая функция **нормирована**, т. е.

$$\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau = 1 \qquad (2)$$

где интегрирование ведется по всему пространству существования электрона. В этом выражении кратко сформулирован тот факт, что вероятность найти электрон где бы то ни было равна единице. Любую волновую функцию можно сделать удовлетворяющей этому условию путем умножения на **нормирующий множитель** N, который обеспечивает равенство единице интеграла в уравнении (2).

Интерпретация Борна основана на вероятности нахождения частицы в различных областях пространства, а не на точном предсказании ее положения, и, таким образом, далеко уходит от классической концепции орбит.

Как и другие волны, волновая функция имеет области положительных и отрицательных амплитуд. Но этот знак не имеет физического смысла. Обсуждая интерпретацию волновой функции, следует сосредоточиться на ее значении, а не на том, положительна она или отрицательна. Однако знак волновой функции имеет чрезвычайно важное значение, когда две волновые функции занимают одну область пространства. В таком случае на положительную область одной функции может наложиться положительная область другой функции и их значения складываются (рис. 1.6, *а*). Значит, в данной области пространства, которую занимают две волновые функции (например, в процессе сближения атомов при образовании связи), вероятность нахождения частицы значительно увеличивается. С другой стороны, положительные значения одной волновой функции могут быть нивелированы отрицательными значениями другой волновой функции (рис. 1.6, *б*), в результате вероятность нахождения частицы в данной области становится меньше. Далее будет показано, что интерференция волновых функций играет важную роль для объяснения образования химической связи. На рисунках в данной книге знак волновых функций показан темными и светлыми тонами (иногда белым вместо светлого).

Волновая функция для частицы находится путем решения **уравнения Шрёдингера**; так называется уравнение в частных производных, предложен-

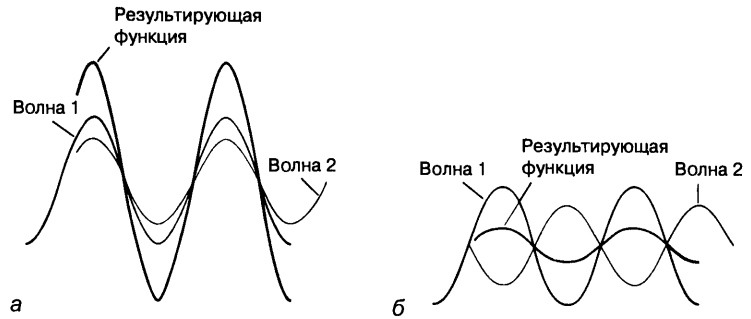


Рис. 1.6. Интерференция волновых функций: *а* — если волновые функции имеют одинаковые знаки в данной области, то амплитуда результирующей волновой функции повышается; *б* — если волновые функции имеют противоположные знаки, то результирующая функция имеет более низкую амплитуду.

ное Эрвином Шрёдингером в 1926 г. Когда данное уравнение решается для свободных частиц, нет никаких ограничений на значения энергии. Это значит, что частица может иметь любую энергию. Однако энергия частицы, движущейся в ограниченном объеме пространства или связанной силами притяжения с центром (как, например, электрон в атоме), может принимать только определенные значения. Говорят, что энергия **квантована**, подразумевая, что она имеет дискретный набор значений. Позже станет ясно, что есть и другие свойства, которые могут принимать квантованные значения (например, угловой момент количества движения). Это свойство квантования наблюдаемых физических величин имеет чрезвычайно важное значение в химии для объяснения устойчивости атомов и молекул и их способности образовывать химические связи.

Вероятность нахождения электрона в данном объеме пространства пропорциональна квадрату волновой функции. Волновая функция может принимать как положительные, так и отрицательные значения. При наложении две волновые функции интерферируют, в результате чего их амплитуды складываются или вычитаются. Энергия связанной частицы или частицы, заключенной в ограниченном объеме пространства, квантована.

1.5. Атомные орбитали

Волновые функции электрона в водородоподобном атоме называются **атомными орбиталями.** Орбитали водородоподобного атома занимают центральное место в теоретической неорганической химии, поэтому необходимо подробно рассмотреть их вид и физический смысл.

а) Энергетические уровни в водородоподобном атоме

Волновые функции, полученные при решении уравнения Шрёдингера для водородоподобных атомов, определяются тремя **квантовыми числами.** Эти квантовые числа обозначаются n, l и m_l: n называется

главным квантовым числом, l — **квантовым числом орбитального углового момента** (или орбитальным квантовым числом), и m_l — **магнитным квантовым числом.** Каждое квантовое число соответствует квантованному физическому свойству электрона: n характеризует квантование энергии, l — квантование орбитального углового момента количества движения, m_l — пространственную ориентацию углового момента.

Разрешенные значения энергии определяются только главным квантовым числом n, и для водородоподобного атома с атомным номером Z справедливо уравнение

$$E = -\frac{hcZ^2\mathcal{R}}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{3}$$

Нулевая энергия соответствует неподвижному электрону, находящемуся на бесконечно большом расстоянии от ядра. Значения энергии, рассчитанные по уравнению (3), всегда отрицательны, т. е. образовавшийся атом имеет меньшую энергию, чем суммарная энергия несвязанных электрона и ядра. $\mathcal{R}$ — это **постоянная Ридберга**, относящаяся к фундаментальным постоянным:

$$\mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 c\varepsilon_0^2} \tag{4}$$

Ее численное значение $1,097 \cdot 10^5$ см$^{-1}$, что соответствует 13,6 эВ. Обратно пропорциональная зависимость энергии от квадрата главного квантового числа приводит к быстрой сходимости энергетических уровней при больших (менее отрицательных) значениях энергии (рис. 1.7). Нулевое значение энергии, которое реализуется при $n = \infty$, соответствует состоянию ядра и электрона на бесконечном удалении друг от друга, т. е. ионизации атома. При значениях энергии больше нуля электрон является несвязанным и может двигаться с любой скоростью и иметь соответственно любую энергию.

Волновая функция электрона в водородоподобном атоме определяется тремя квантовыми числа n, l, и m_l. Энергия связанного электрона определяется только главным квантовым числом и рассчитывается по уравнению (3). Энергия изменяется пропорционально Z^2 и $1/n^2$.

б) Уровни, подуровни и орбитали

В водородоподобном атоме все орбитали с одинаковым значением n имеют одинаковую энергию, т. е. **вырождены.** Главное квантовое число, таким образом, определяет ряд энергетических **уровней** атома, или наборов орбиталей с одинаковым значением n и, следовательно (в водородоподобном атоме), с одинаковой энергией.

Орбитали, относящиеся к каждому уровню, подразделяются на **подуровни** в соответствии с квантовым числом l. Это квантовое число определяет значение орбитального углового момента количества движения электрона вокруг ядра в соответствии с формулой $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, где $\hbar = h/2\pi$. Для данного главного квантового числа n квантовое число l может принимать значения $l = 0, 1, \ldots, n-1$, всего n значений. Таким образом, уровень с $n = 2$ содержит

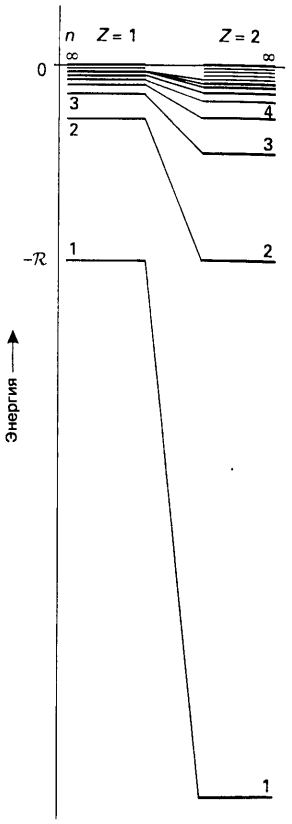


Рис. 1.7. Квантованные энергетические уровни атома водорода H ($Z = 1$) и иона гелия He^+ ($Z = 2$). Энергия водородоподобного атома пропорциональна Z^2.

два подуровня орбиталей: один с $l = 0$ и другой с $l = 1$. Первый соответствует подуровню с нулевым угловым моментом количества движения электрона вокруг ядра, для последнего он равен $2^{1/2}\hbar$. Подуровни с разными значениями l принято обозначать буквами латинского алфавита:

l:	0	1	2	3	4	...
	s	p	d	f	g	...

Из сказанного следует, что уровень с $n = 1$ имеет только один подуровень — s, с $n = 2$ — два подуровня — s и p, с $n = 3$ — три подуровня — s, p и d и т. д. Значение углового орбитального момента увеличивается в ряду от s к f. В химии используют только s-, p-, d- и f-подуровни.

Подуровни с квантовым числом l содержат $(2l+1)$ индивидуальных орбиталей. Они различаются значением магнитного квантового числа m_l, которое может принимать значения $m_l = l, l-1, l-2, \ldots, -l$. Квантовое число m_l определяет проекцию орбитального углового момента на выбранную ось (обычно ось z), проходящую через ядро, и ограничивает ее значением $m_l\hbar$. В терминах классической механики m_l указывает на ориентацию орбиты, занимаемой электроном. Значение $m_l = +l$ соответствует вращению против часовой стрелки в плоскости xy (при взгляде сверху), $m_l = -l$ соответствует вращению по

часовой стрелке в той же плоскости, а при $m_l = 0$ плоскость круговой орбиты проходит через ось z. Таким образом, подуровень d состоит из пяти индивидуальных атомных орбиталей, которые определяются значениями $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$.

Практическое следствие для химиков из всего сказанного выше состоит в том, что только одна орбиталь может соответствовать s-подуровню ($l = 0$), для нее $m_l = 0$, она называется s-орбиталью. Подуровню p ($l = 1$) соответствуют три орбитали с $m_l = +1, 0, -1$, которые называются p-орбиталями. Пять орбиталей d-подуровня ($l = 2$) называются d-орбиталями и т. д.

Орбитали объединяются в подуровни, которые, в свою очередь, образуют уровни. Все орбитали одного уровня имеют одинаковое значение n, все орбитали одного подуровня характеризуются одинаковым значением l и различаются значением m_l.

в) Спин электрона

Трех квантовых чисел недостаточно для полного определения состояния электрона в атоме. Необходимы два дополнительных квантовых числа, которые относятся к собственному угловому моменту вращения электрона, называемому **спином** (от английского spin — вращение). Спин — чисто квантовомеханическое свойство и не связан с перемещением частицы как целого.

Спин описывается двумя квантовыми числами s и m_s. Первое аналогично числу l для орбитального движения, но ограничено одним значением 1/2. Значение спинового момента выражается формулой $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$, поэтому для любого электрона получается величина $1/2 \cdot 3^{1/2}\hbar$. Второе квантовое число называется **спиновым магнитным квантовым числом**, оно может иметь только два значения: $+1/2$ (соответствует вращению против часовой стрелки при взгляде сверху) и $-1/2$ (вращение по часовой стрелке). Эти два значения определяют ориентацию спина по отношению к выбранной оси, и проекция спинового углового момента может равняться $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$. В терминах классической механики можно представить себе это как вращение электрона вокруг своей оси по часовой стрелке или против. Два состояния часто обозначают стрелками $\uparrow$ ($> m_s = +1/2$) и $\downarrow$ ($> m_s = -1/2$) или греческими буквами α и β соответственно. Если необходимо полностью охарактеризовать состояние атома, то следует указать и спиновое состояние электрона, поэтому часто говорят, что для описания состояния электрона в атоме требуется не три квантовых числа, а четыре — n, l, m_l и m_s (пятое квантовое число фиксировано $s = 1/2$).

Собственный угловой момент электрона (спин) описывается двумя квантовыми числами s и m_s, причем последнее может иметь два значения. Для определения состояния электрона в водородоподобном атоме необходимы четыре квантовых числа.

Таблица 1.2. Орбитали водородоподобного атома

а) Радиальные волновые функции $R_{nl}(r) = f(r)(Z/a_0)^{3/2}e^{-\rho/2}$ где a_0 — боровский радиус (0,53 Å) и $\rho = 2Zr/na_0$.

n	l	$f(r)$
1	0	2
2	0	$(1/2\sqrt{2})(2-\rho)$
2	1	$(1/2\sqrt{6})\rho$
3	0	$(1/9\sqrt{3})(6-6\rho+\rho^2)$
3	1	$(1/9\sqrt{6})(4-\rho)\rho$
3	2	$(1/9\sqrt{30})\rho^2$

б) Угловые волновые функции $Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = (1/4\pi)^{1/2}y(\theta,\phi)$

l	m_1	$y(\theta,\phi)$
0	0	1
1	0	$3^{1/2}\cos\theta$
1	±1	$\mp(3/2)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/4)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	±1	$\mp(15/4)^{1/2}\cos\theta\sin\theta e^{\pm 2i\phi}$
2	±2	$(15/8)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

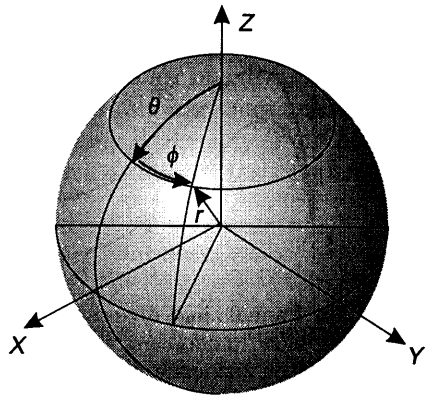


Рис. 1.8. Сферические полярные координаты: r — радиус, θ — угол в плоскости, перпендикулярной плоскости xy (дополнение широты), ϕ — угол в плоскости xy (азимут).

г) Радиальные функции орбиталей водородоподобного атома

В табл. 1.2 представлены некоторые волновые функции (орбитали) для водородоподобного атома. Поскольку кулоновский потенциал ядра сферически симметричен (он пропорционален Z/r и не зависит от ориентации относительно ядра), орбитали лучше всего описываются в сферических полярных координатах, которые показаны на рис. 1.8. В этих координатах все функции приобретают общий вид:

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) \qquad (5)$$

Данная формула и выражения, приведенные в таблице, могут показаться несколько сложными, но в них выражена простая идея, что орбитали водородоподобного атома можно представить как произведение двух функций: радиальной $R(r)$ и угловой $Y(\theta,\varphi)$. **Радиальная волновая функция** определяет изменение орбитали в зависимости от расстояния до ядра, **угловая волновая функция** — в зависимости от угловых координат. В дальнейшем будут использованы наглядные представления волновых функции, а не формулы. Точки, в которых радиальная волновая функция принимает нулевое значение,

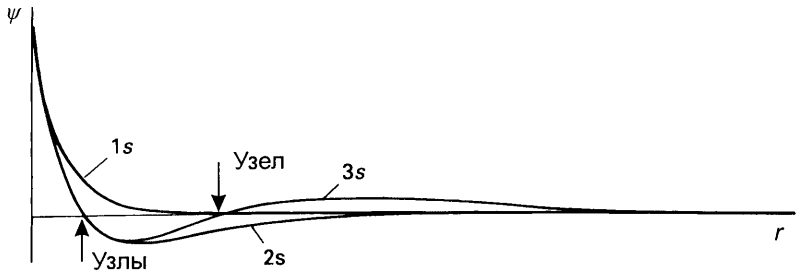


Рис. 1.9. Радиальные волновые функции $1s$-, $2s$-, $3s$-орбиталей водородоподобного атома. Заметим, что число радиальных узлов для них 0, 1, 2 соответственно. Каждая орбиталь имеет ненулевое значение на ядре ($r = 0$); значения амплитуд при $r = 0$ были выравнены.

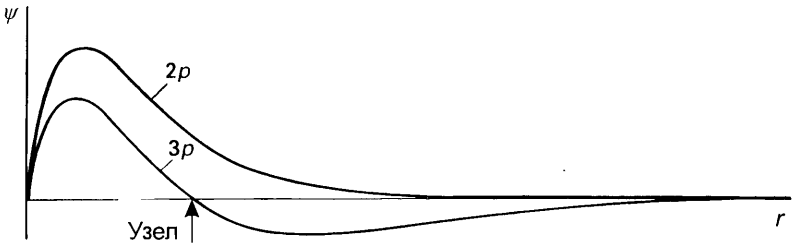


Рис. 1.10. Радиальные функции $2p$- и $3p$-орбиталей водородоподобного атома. Заметим, что число радиальных узлов для них 0 и 1 соответственно. Каждая орбиталь имеет нулевое значение на ядре (при $r = 0$).

называются радиальными узлами[1]. Поверхности, на которых угловые части волновых функций проходят через нуль, называются **угловыми узлами** или **узловыми поверхностями**. Рассмотрим коротко несколько примеров.

Изменение волновой функции от расстояния показано на рис. 1.9 и 1.10. $1s$-Орбиталь, т. е. волновая функция с $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, экспоненциально убывает с увеличением расстояния от ядра и никогда не достигает нуля. Все орбитали имеют экспоненциальную зависимость на достаточно большом расстоянии от ядра, но некоторые орбитали проходят через нуль вблизи ядра и, таким образом, имеют один или несколько радиальных узлов, прежде чем выйти на экспоненциальную зависимость. Орбитали с квантовыми числами n и l имеют в общем случае $n-l-1$ радиальных узловых поверхностей, их число не зависит от m_l. Так, например, $2s$-орбиталь, т. е. орбиталь с $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$, проходит через нуль один раз и, значит, имеет один радиальный узел. $3s$-Орбиталь проходит через нуль дважды и имеет два радиальных узла. $2p$-Орбиталь (одна из трех орбиталей с $n = 2$, $l = 1$) не имеет радиальных узлов, так как ни при

[1] Все орбитали экспоненциально приближаются к нулю на большом расстоянии от ядра, но, так как они не проходят через нуль даже на бесконечно большом расстоянии, это не является узлом.

каком значении расстояния не обращается в нуль. Однако p-орбиталь, как и все орбитали, кроме s-, равна нулю на ядре, т. е. при $r = 0$[1]. Хотя электрон с s-орбитали и может быть найден у ядра, электрон с любой другой орбитали не может там находиться. Далее будет показано, что эта на первый взгляд незначительная деталь, вытекающая из отсутствия орбитального углового момента при $l = 0$, является ключом для понимания периодической системы.

Радиальная функция s-орбитали имеет ненулевое значение на ядре; все другие орбитали (для которых $l > 0$) стремятся к нулю при приближении к ядру.

д) Функция радиального распределения

В атоме электрон и ядро связаны электростатическим взаимодействием. Интересно знать вероятность нахождения электрона на данном расстоянии от ядра независимо от направления. Эта информация позволит оценить, насколько прочна связь электрона с ядром. Полная вероятность нахождения электрона в сферическом слое с радиусом r и толщиной $\mathrm{d}r$ равна интегралу $\psi^2\,\mathrm{d}\tau$ по всем направлениям. Этот результат часто записывают как $P\,\mathrm{d}r$ и для сферической волновой функции (т. е. не зависящей от угла)[2]

$$P = 4\pi r^2\psi^2 \tag{6}$$

Функция P называется **функцией радиального распределения**. Если известно значение P при некотором значении радиуса r (оно может быть найдено, если известна функция ψ), то можно определить вероятность нахождения электрона в любом месте сферы толщиной $\mathrm{d}r$ на данном расстоянии r от ядра просто путем умножения P на $\mathrm{d}r$. В общем случае функция радиального распределения для орбитали в оболочке с главным квантовым числом n имеет $n-l$ пиков, причем самый удаленный от ядра имеет максимальную интенсивность.

Поскольку $1s$-орбиталь экспоненциально убывает с расстоянием от ядра, а r^2 растет, функция радиального распределения $1s$-орбитали проходит через максимум (рис. 1.11). Следовательно, есть расстояние, на котором вероятность нахождения электрона максимальна. Оно тем меньше, чем больше заряд ядра (так как электрон при этом сильнее взаимодействует с ядром). Это расстояние наиболее вероятного нахождения электрона увеличивается с ростом n, так как чем больше энергия, тем более вероятно, что электрон будет находиться дальше от ядра. Самое вероятное расстояние электрона от ядра на низшем энергетическом уровне водородоподобного атома соответствует точке, где P достигает

[1] Нулевое значение волновой функции на ядре — это не радиальный узел, так как волновая функция не проходит через точку $r = 0$. Волновая функция ведет себя так, как будто собирается пройти через $r = 0$, но физический смысл имеют только неотрицательные значения радиуса.

[2] Соответствующее выражение для несферической орбитали (с $l > 0$) — $P = r^2R^2$, где R — радиальная волновая функция орбитали.

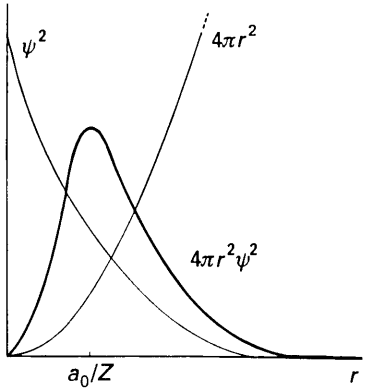


Рис. 1.11. Функция радиального распределения $1s$-орбитали водородоподобного атома. Произведение выражения $4\pi r^2$ (которое увеличивается с увеличением r) и ψ^2 (которая экспоненциально уменьшается) проходит через максимум при $r = a_0/Z$.

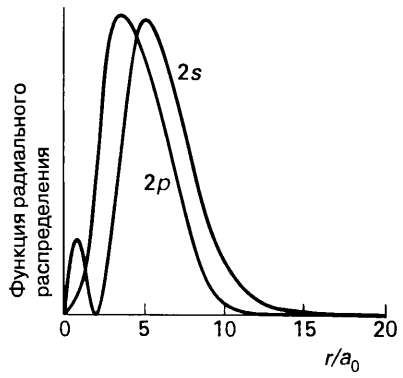


Рис. 1.12. Функции радиального распределения орбиталей водородоподобного атома. Хотя $2p$-орбиталь в среднем ближе к ядру, чем $2s$- (обратите внимание, где расположен ее максимум), $2s$-орбиталь имеет более высокую вероятность на расстояниях, близких к ядру (с учетом внутреннего максимума).

максимума. Для $1s$-электрона в водородоподобном атоме с атомным номером Z этот максимум определяется формулой

$$r_{\max} = \frac{a_0}{Z} \qquad (7)$$

Таким образом, наиболее вероятное расстояние $1s$-электрона от ядра уменьшается с ростом атомного номера.

Функция радиального распределения определяет вероятность нахождения электрона на данном расстоянии от ядра независимо от направления.

Пример 1.2. ***Интерпретация функции радиального распределения.***

На рис. 1.12 показаны функции радиального распределения для $2s$- и $2p$-орбиталей водородоподобного атома. На какой орбитали больше вероятность нахождения электрона вблизи ядра?

Ответ. Функция радиального распределения для $2p$-орбитали стремится к нулю быстрее при приближении к ядру, чем для $2s$-электрона. Это различие является следствием того, что $2p$-орбиталь в соответствии со своим угловым моментом имеет нулевое значение на ядре. Таким образом, $2s$-электрон с более высокой вероятностью находится вблизи ядра.

Вопрос 1.2. На какой орбитали, $3p$ или $3d$, больше вероятность нахождения электрона вблизи ядра?

е) Угловые функции атомных орбиталей

s-Орбиталь имеет одинаковую амплитуду на данном расстоянии от ядра независимо от угловых координат. Это значит, что s-орбиталь сферически симметрична. Орбиталь обычно представляют в виде сферы с ядром в центре. Поверхность, называемая **граничной поверхностью** орбитали, определяет область, в которой высока (обычно 75%) вероятность нахождения электрона. Граничная поверхность любой s-орбитали — сфера (рис. 1.13).

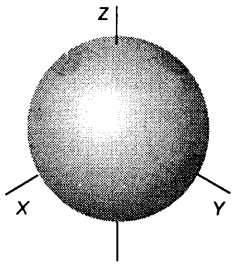


Рис. 1.13. Граничная поверхность s-орбитали.

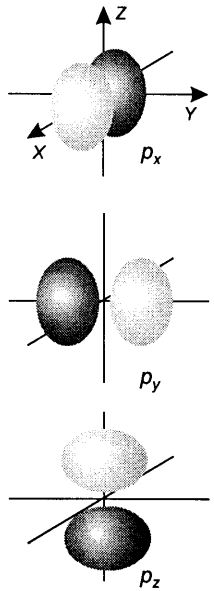


Рис. 1.14. Граничные поверхности p-орбиталей. Каждая из них имеет одну узловую плоскость, проходящую через ядро. Например, для p_z узловой плоскостью будет плоскость xy. Светлые участки соответствуют областям с положительной амплитудой, а темные — с отрицательной.

Амплитуды всех орбиталей с $l > 0$ зависят от направления. В самой простой графической интерпретации граничные поверхности трех p-орбиталей данного уровня одинаковы, а их оси направлены вдоль трех осей декартовых координат, и каждая имеет узловую плоскость, проходящую через ядро (рис. 1.14). Это представление объясняет возникновение индексов p_x, p_y, p_z, которые соответствуют орбиталям с различными значениями m_l[1)].

На рис. 1.14 области с положительной и отрицательнй амплитудами изображены различными оттенками: положительные области показаны светло-серым или белым цветом, а отрицательные — темно-серым. Каждая p-орбиталь имеет единственную узловую плоскость. p_z-Орбиталь, например, пропорциональна $\cos\theta$ (см. табл. 1.2), поэтому ее волновая функция обращается в нуль везде на плоскости, где $\theta = 90°$ (плоскость xy). Электрон не может находиться ни в одной точке узловой плоскости. Узловая плоскость проходит через ядро и разделяет области с положительной и отрицательной амплитудой.

[1)] На самом деле p_x, p_y, p_z — это линейные комбинации орбиталей с разными значениями m_l: p_z соответствует $m_l = 0$, $p_x = (p_{-1} - p_{+1})^{1/2}$, $p_y = (p_{-1} + p_{+1})^{1/2}$.

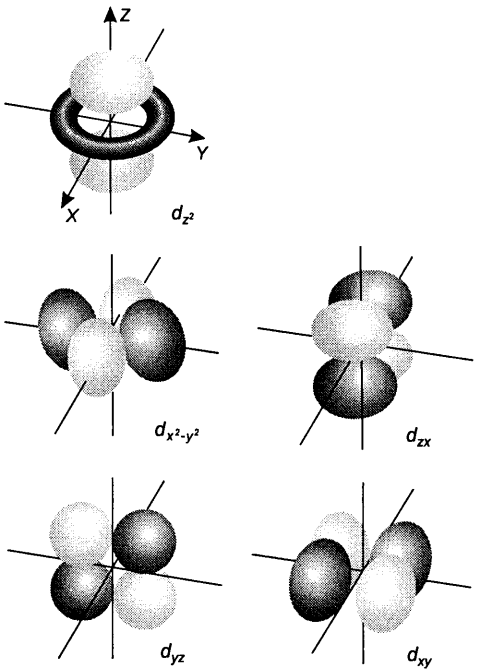


Рис. 1.15. Одно из представлений граничных поверхностей d-орбиталей. Четыре орбитали имеют две взаимно перпендикулярные узловые плоскости, которые пересекаются по линии, проходящей через ядро. Узловая поверхность d_{z^2}-орбитали представляет собой два конуса, вершины которых сходятся в ядре.

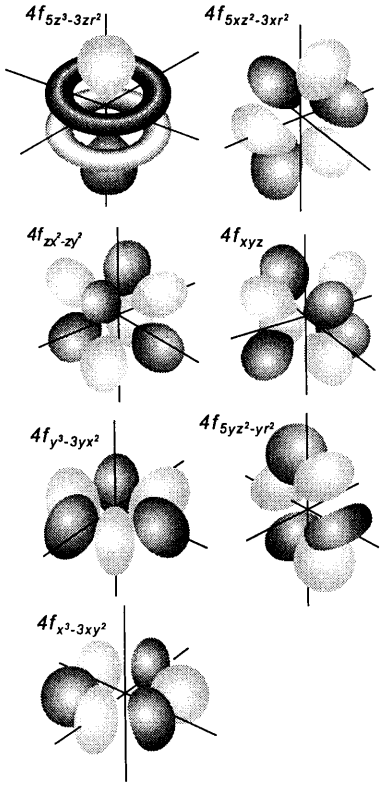


Рис. 1.16. Одно из представлений граничных поверхностей f-орбиталей. Иногда встречаются и другие графические интерпретации.

Граничные поверхности и обозначения для d- и f-орбиталей показаны на рис. 1.15. и 1.16 соответственно. Заметим, что типичные d-орбитали имеют две узловые плоскости, которые проходят через ядро, а типичные f-орбитали — три узловые плоскости.

Граничная поверхность орбитали показывает область, внутри которой с наибольшей вероятностью находится электрон; орбитали с квантовым числом l имеют l узловых плоскостей.

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Как отмечалось в самом начале главы, многоэлектронный атом — это атом, имеющий более одного электрона, поэтому даже атом He, у которого всего два электрона, относится к многоэлектронным атомам. Точное решение уравнения

Шрёдингера для атома с N электронами являлось бы функцией $3N$ координат всех электронов. Нет надежды, что будет найдена точная формула такой сложной функции, однако развитие компьютерной техники позволяет находить все более точные значения энергии и плотности вероятности электронов. Однако чем точнее решение, тем труднее представить его в наглядной форме. В неорганической химии используют **орбитальное приближение**, в котором каждый электрон находится на орбитали, сходной с орбиталями водородоподобного атома[1)].

1.6. Проникновение и экранирование

Очень легко описать электронное строение атома гелия в его **основном состоянии**, т. е. состоянии с наименьшей энергией. В соответствии с орбитальным приближением предполагают, что оба электрона занимают атомную орбиталь, которая имеет сферическую симметрию, как $1s$-орбиталь в водородоподобном атоме, но с более компактным радиальным распределением, так как заряд ядра у гелия больше, чем у водорода. Электроны притягиваются к ядру сильнее, поэтому расположены к нему ближе, чем в атоме водорода. **Электронная конфигурация** основного состояния атома определяется набором орбиталей, которые занимают электроны в основном состоянии. Для гелия с двумя электронами на $1s$-орбитали основное состояние обозначается как $1s^2$.

При переходе к следующему атому в периодической системе, литию ($Z = 3$), возникает целый ряд новых особенностей. Основное состояние данного атома *не* $1s^3$. Эта конфигурация запрещена в соответствии с фундаментальным принципом, который носит название **принцип Паули**:

- На одной орбитали может находиться не более двух электронов, а если два электрона занимают одну орбиталь, то их спины должны быть спарены.

Термин «спаренный» означает, что один электрон должен иметь спин ↑, а другой ↓, пара обозначается как ↑↓. Поскольку состояние электрона в атоме описывается четырьмя различными квантовыми числами, принцип Паули можно сформулировать и так: *не бывает двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел.* Принцип Паули был предложен первоначально для объяснения отсутствия определенных переходов в спектре атома гелия.

Основная конфигурация атома гелия обозначается как $1s^2$ (с двумя спаренными электронами). Однако конфигурация лития не может быть $1s^3$, так как при этом все три электрона должны были бы занимать одну орбиталь, что запрещено. Значит, третий электрон должен занимать орбиталь следующего, более высокого уровня с $n = 2$. Вопрос в том, занимает ли этот электрон $2s$-орбиталь или одну из трех $2p$-орбиталей. Для того чтобы ответить на него, нужно сравнить энергии двух подуровней и учесть влияние других электронов в атоме. Хотя $2s$- и $2p$-орбитали имеют одинаковую энергию в одноэлектронном (водородоподобном) атоме, данные спектроскопии и точные расчеты показывают, что в многоэлектронном атоме это не так.

[1)] Когда говорят, что электрон занимает атомную орбиталь, это значит, что он описывается соответствующей волновой функцией.

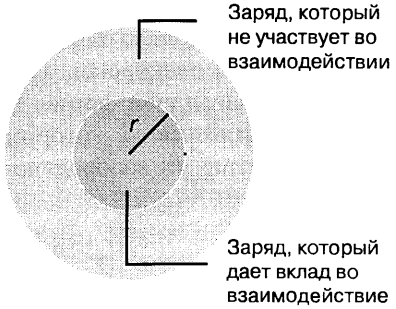


Рис. 1.17. Электрон, отмеченный точкой на расстоянии r, испытывает отталкивание полного заряда, находящегося внутри сферы радиуса r; заряд вне этой сферы не оказывает на него влияние.

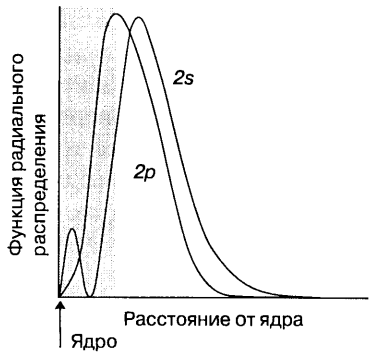


Рис. 1.18. Проникновение $2s$-электрона через внутреннюю оболочку больше, чем $2p$-электрона, потому что радиальная функция распределения последнего имеет нулевое значение на ядре. Таким образом, $2s$-электроны менее экранированы, чем $2p$-электроны.

В орбитальном приближении электронное отталкивание учитывается в предположении, что заряд электрона распределен сферически симметрично вокруг ядра, т. е. каждый электрон движется в поле, которое определяется притяжением ядра и усредненным потенциалом отталкивания других электронов. В соответствии с классической электростатикой поле, которое возникает от сферического заряда, эквивалентно полю, создаваемому точечным зарядом, расположенным в центре заряженной сферы. Величина точечного заряда при этом равна полному заряду внутри сферы, радиус которой определяется расстоянием от интересующей нас точки до центра (рис. 1.17). В соответствии с этим приближением электрон испытывает воздействие **эффективного заряда ядра**[1] $Z_{\text{эфф}}e$, определенного путем расчета полного электронного заряда внутри сферы с радиусом, равным расстоянию электрона от ядра. Этот эффективный ядерный заряд зависит от значений n и l интересующего нас электрона, так как электрон на различных уровнях и подуровнях имеет разные функции радиального распределения. Уменьшение истинного заряда ядра до величины эффективного заряда называется **экранированием.** Эффективный заряд иногда выражают через истинный заряд ядра Ze и эмпирический поправочный параметр σ, который называется **постоянной экранирования**: $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma$.

Чем ближе к ядру может проникать электрон, тем ближе значение $Z_{\text{эфф}}$ к Z, потому что данный электрон в меньшей степени испытывает отталкивание других электронов в атоме. С этой точки зрения рассмотрим $2s$-электроны в атоме Li. Существует ненулевая вероятность того, что $2s$-электроны **проникают** ближе к ядру (внутрь $1s$-оболочки), а значит, испытывают воздействие полного заряда ядра. $2p$-Электрон не проникает так эффективно сквозь $1s$-оболочку, так как он имеет узловую плоскость, проходящую через ядро; следовательно, он в большей степени экранирован электронами $1s$-оболочки (рис. 1.18).

[1] Часто эффективным зарядом ядра называют $Z_{\text{эфф}}$.

Таблица 1.3. Эффективные заряды ядер $Z_{\text{эфф}}$

	H							**He**
Z	1							2
$1s$	1,00							1,69
	Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
$1s$	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
$2s$	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
$2p$			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
$1s$	10,63	11,61	12,59	13,57	14,54	15,52	16,52	17,51
$2s$	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
$2p$	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
$3s$	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
$3p$			4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

Clementi E., Raimondi D. L., Atomic screening constants from SCF functions, IBM Research Note NJ-27 (1963).

Можно сделать вывод, что $2s$-электрон имеет более низкую энергию (связан более сильно), чем $2p$-электрон, и, следовательно, основным состоянием атома Li будет $1s^2 2s^1$. Данная электронная конфигурация обычно записывается как $[\text{He}]2s^1$, где [He] обозначает электронную конфигурацию атома гелия $1s^2$.

$2s$-Орбитали атома лития имеют меньшую энергию, чем $2p$-орбитали. Это является общей особенностью всех многоэлектронных атомов, которую можно проследить по данным табл. 1.3. В табл. 1.3 приведены значения эффективных зарядов ядер для ряда атомных орбиталей, отвечающих электронной конфигурации основного состояния атома. Общей закономерностью является увеличение эффективного заряда ядра в периоде, так как в большинстве случаев увеличение истинного заряда ядра при переходе от группы к группе не компенсируется дополнительными электронами. Величины, приведенные в таблице, также подтверждают, что s-электроны внешних оболочек, как правило, в меньшей степени экранированы, чем p-электроны тех же оболочек. Так, например, для $2s$-электронов атома F $Z_{\text{эфф}} = 5{,}13$, в то время как для $2p$-электронов F это значение меньше ($Z_{\text{эфф}} = 5{,}10$). Аналогично эффективный заряд ядра больше для np-электронов, чем для nd-электронов.

В результате эффектов проникновения и экранирования энергетические уровни в многоэлектронных атомах выстраиваются в следующем порядке:

$$ns < np < nd < nf$$

потому что для данной оболочки s-орбитали являются самыми глубоко проникающими, а f-орбитали обладают этим свойством в наименьшей степени. Суммарный эффект проникновения и экранирования отражен в диаграмме энергетических уровней для нейтрального атома, представленной на рис. 1.19.

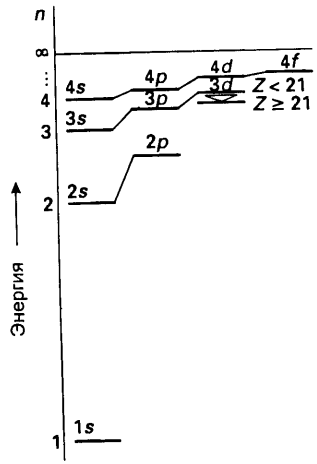


Рис. 1.19. Диаграмма энергетических уровней многоэлектронного атома с $Z < 21$ (до кальция). Для элементов, расположенных за скандием, наблюдается изменение в порядке расположения уровней. Эта диаграмма поясняет основной принцип заполнения электронных оболочек (разд. 1.7) с учетом того, что только два электрона могут занимать каждую орбиталь.

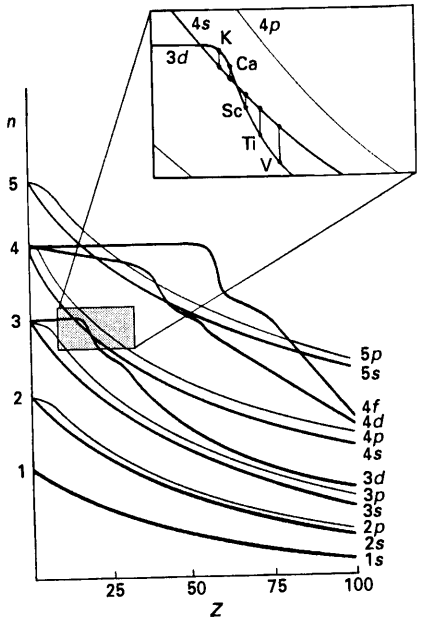


Рис. 1.20. Расположение энергетических уровней многоэлектронных атомов в зависимости от атомного номера элемента. На выделенном фрагменте в увеличенном виде показан участок вблизи $Z = 20$, где появляются d-электроны.

На рис. 1.20 показано изменение энергий орбиталей в зависимости от атомного номера элемента. Разница в энергии орбиталей часто очень незначительна, поэтому порядок орбиталей зависит от количества электронов в атоме. Например, эффект проникновения ярко выражен в случае атомов K и Ca: для них $4s$-орбитали лежат ниже по энергии, чем $3d$-орбитали. Однако от Sc до Zn $3d$-орбитали в нейтральных атомах расположены по энергии чуть ниже, чем $4s$-орбитали. В атомах элементов, начиная с Ga ($Z = 31$), $3d$-орбитали по энергии лежат значительно ниже $4s$-орбиталей, и самыми дальними от ядра оказываются электроны $4s$- и $4p$-орбиталей.

Таким образом, если известен эффективный заряд ядра, то можно определить приблизительные формы атомных орбиталей и оценить пространство, занимаемое ими, и другие их свойства. Впервые это было сделано Дж. К. Слейтером, который ввел ряд правил для оценки $Z_{\text{эфф}}$ для электронов в любом атоме и использования этих значений для записи приблизительных волновых функций любых атомных орбиталей. В настоящее время правила Слейтера вытеснены результатами более точных расчетов (см. табл. 1.3). Из приведенных данных видно, что в каждом периоде $Z_{\text{эфф}}$ для внешних электронов увеличивается линейно с увеличением атомного номера. Однако $Z_{\text{эфф}}$ для электронов на s-орбиталях больше, чем на p-орбиталях того же атома. Дополнительно заметим, что $Z_{\text{эфф}}$ для внешних электронов элементов третьего периода лишь слегка превышает $Z_{\text{эфф}}$ для элементов второго периода, хотя заряд ядра атомов элементов третьего периода значительно больше.

Для данного главного квантового числа сила притяжения электронов к ядру уменьшается с ростом l, и в результате суммарного эффекта проникновения и экранирования порядок энергетических уровней орбиталей многоэлектронного атома соответствует схеме $s < p < d < f$.

1.7. Принцип построения электронной конфигурации основного состояния атома

Конфигурация основного состояния многоэлектронного атома определяется экспериментально с использованием спектроскопии (эти данные приведены в приложении 1). Для их объяснения надо учесть эффекты проникновения и экранирования, а также принцип Паули. **Принцип заполнения** электронных оболочек (в немецкой литературе его называют принципом построения) — это процедура, которая приводит к наиболее выгодной конфигурации, соответствующей основному состоянию. Этот путь не безошибочен, но является хорошей начальной точкой для обсуждения. Более того, как станет видно далее, этот принцип дает теоретическую базу для понимания структуры и значения периодической системы.

а) Конфигурация основного состояния атома

В соответствии с основным принципом построения порядок заполнения электронами орбиталей нейтрального атома определяется главным квантовым числом, а также эффектами проникновения и экранирования.

Порядок заполнения орбиталей: $1s$ $2s$ $2p$ $3s$ $3p$ $4s$ $3d$ $4p$ ...

Каждая орбиталь может быть занята двумя электронами. Таким образом, на трех орбиталях p-подуровня может находиться максимально шесть электронов, а на пяти орбиталях d-подуровня — десять. Основные состояния первых пяти элементов должны быть следующие:

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$

Этот порядок согласуется с экспериментом. В случае атомов B и C, когда начинается заполнение $2p$-орбиталей и более чем одна орбиталь пригодна для заполнения, следует обратиться к **правилу Хунда**:

- Когда несколько орбиталей имеют одинаковую энергию, электроны занимают разные орбитали, причем их спины параллельны (↑↑).

Заполнение разных орбиталей с одинаковой энергией (как p_x- и p_y-орбитали) можно объяснить более слабым отталкиванием между электронами, занимающими различные области пространства (электроны на разных орбиталях), по сравнению с электронами, занимающими одну и ту же область пространства (электроны на одной орбитали). Требование параллельности спинов электронов, занимающих различные орбитали, является следствием квантовомеханического эффекта, называемого **спиновой корреляцией**, который выражает стремление двух электронов с параллельными спинами находиться на некотором расстоянии друг от друга, а значит, и отталкиваться меньше.

Как следует из основного принципа построения, электронная конфигурация основного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ или более кратко $1s^2 2s^2 2p^2$. Не имеет значения, какие p-орбитали заполняются электронами в первую очередь, так как они вырождены. Обычно принят алфавитный порядок p_x, p_y, p_z. Если выделить гелиевоподобную оболочку ($1s^2$), то запись становится еще более краткой $[\mathrm{He}]2s^2 2p^2$, и можно считать, что электронная структура атома состоит из пары $2s$-электронов и двух параллельных $2p$-электронов, окружающих замкнутую гелиевую оболочку. Электронная конфигурация остальных элементов в периоде такова:

C $[\mathrm{He}]2s^2 2p^2$ N $[\mathrm{He}]2s^2 2p^3$ O $[\mathrm{He}]2s^2 2p^4$ F $[\mathrm{He}]2s^2 2p^5$ Ne $[\mathrm{He}]2s^2 2p^6$

Конфигурация $2s^2 2p^6$ атома неона — еще один пример **замкнутой электронной оболочки**, т. е. оболочки, полностью заполненной электронами. Конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$, когда она представляет собой внутреннюю оболочку, обозначается [Ne].

Пример 1.3. ***Объяснение закономерностей в изменении эффективного заряда ядра.*** Используя данные табл. 1.3, выскажите предположение о том, почему увеличение $Z_{\text{эфф}}$ для $2p$-электронов меньше при переходе от N к O, чем при переходе от C к N, электронные конфигурации этих атомов следующие: C $[\mathrm{He}]2s^2 2p^2$, N $[\mathrm{He}]2s^2 2p^3$ и O $[\mathrm{He}]2s^2 2p^4$

Ответ. При переходе от C к N дополнительный электрон занимает пустую p-орбиталь, а при переходе от N к O он должен занять $2p$-орбиталь, уже занятую одним электроном. Это является причиной более сильного отталкивания между электронами при переходе от N к O, следовательно, увеличение заряда ядра компенсируется сильнее, чем в случае с C и N.

Вопрос 1.3. Объясните, почему $Z_{\text{эфф}}$ увеличивается в большей степени для $2p$-электронов при переходе от B к C, чем для $2s$-электронов при переходе от Li к Be.

Основное состояние атома натрия получается при добавлении к электронной оболочке инертного газа неона еще одного электрона, т. е. $[\mathrm{Ne}]3s^1$. Из данной записи видно, что на внешней электронной оболочке находится один электрон. Далее начинается аналогичная последовательность в заполнении электронных оболочек. При полностью занятых $3s$- и $3p$-оболочках образуется конфигурация инертного газа аргона $[\mathrm{Ne}]3s^2 3p^6$, обозначаемая [Ar]. Поскольку $3d$-орбитали имеют слишком высокую энергию, эта конфигурация очень устойчива. Более того, следующими по порядку заполняются $4s$-орбитали, поэтому

конфигурация атома K аналогична конфигурации атома Na с одним электроном на внешней электронной оболочке и записывается как $[\mathrm{Ar}]4s^1$. Следующий электрон в атоме Ca также занимает $4s$-орбиталь с образованием конфигурации $[\mathrm{Ar}]4s^2$, аналогичной конфигурации атома Mg. Однако, как следует из экспериментальных данных, при образовании электронной конфигурации следующего элемента, скандия, заполняется $3d$-оболочка. С этого элемента начинается d-блок периодической системы элементов.

У элементов d-блока периодической системы происходит заполнение d-орбиталей в соответствии с основным принципом построения электронных оболочек. На рис. 1.19 и 1.20 приведены энергетические уровни орбиталей без учета электронного отталкивания. Для большинства элементов d-блока данные спектроскопии (и детальные расчеты) показывают, что предпочтительным является заполнение более высоких по энергии $4s$-орбиталей. Объяснение такого порядка заполнения в первую очередь *более высоких* по энергии орбиталей может заключаться в уменьшении при этом межэлектронного отталкивания, которое сильнее при заполнении более низких по энергии $3d$-орбиталей. Необходимо учитывать все вклады в энергию электронной конфигурации, а не только энергии одноэлектронных орбиталей[1]. Спектроскопические данные показывают, что конфигурацию основного состояния атомов d-блока можно записать как $3d^n 4s^2$ с полностью занятой $4s$-орбиталью, несмотря на то что $3d$-орбитали имеют более низкую энергию.

Дополнительной особенностью является то, что в некоторых случаях более низкий уровень полной энергии может достигаться при образовании наполовину или полностью занятого d-уровня за счет перехода одного электрона с s-подуровня на d-подуровень. Следовательно, в середине d-блока основное состояние будет $3d^5 4s^1$ (для Cr), а не $3d^4 4s^2$. Заканчивается d-блок также конфигурацией $3d^{10} 4s^1$ (для Cu), а не $3d^9 4s^2$. Аналогичное явление наблюдается у элементов f-блока, где заполняются f-орбитали, и d-электроны могут перемещаться на f-орбиталь с образованием конфигураций f^7 или f^{14}, обладающих меньшей энергией. Например, основным состоянием атома Gd является $[\mathrm{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, а не $[\mathrm{Xe}]4f^6 5d^2 6s^2$.

Сложность, возникающая из-за того, что орбитальные энергии не могут служить для надежной оценки полной энергии, исчезает, когда $3d$-орбитали становятся намного ниже по энергии, чем $4s$-орбитали, так как в этом случае их конкуренция становится заметнее. Это справедливо и для катионов элементов d-блока, в которых удаление электронов уменьшает усложняющие эффекты электронного отталкивания: все катионы d-блока имеют электронные конфигурации d^n. Например, ион Fe^{2+} имеет конфигурацию d^6 на внешнем электронном уровне над заполненной оболочкой типа инертного газа аргона. Для химии электронное строение катионов d-блока важнее, чем нейтральных атомов. В последующих главах (начиная с гл. 7) будет показано, какое большое значение имеет электронная конфигурация катионов d-металлов, так как

[1] Для более подробного ознакомления с этим вопросом см. [*Vanquickenborne L. G., Pierloot K., Devoghel D.*, J. Chem. Educ., **71**, 469–71 (1994)].

незначительные изменения ее энергии служат фундаментом важных свойств их соединений.

Для данного значения n заполнение атомных орбиталей следует в порядке ns, np, $(n-1)d$, $(n-2)f$. Вырожденные орбитали заполняются сначала каждая одним электроном, а потом добавляется второй электрон. Некоторые изменения в порядке заполнения наблюдаются для d- и f-орбиталей.

Пример 1.4. ***Вывод электронных конфигураций.***
Напишите электронные конфигурации основных состояний атома Ti и иона Ti^{3+}.

Ответ. Для атома нужно расположить 22 ($Z = 22$) электрона в порядке, указанном выше, не более двух электронов на каждой орбитали. В результате получается электронная конфигурация Ti $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, или $[Ar]4s^2 3d^2$, с двумя $3d$-электронами с параллелльными спинами на различных d-орбиталях. Однако, поскольку $3d$-орбитали лежат ниже по энергии, чем $4s$- (в отличие от атома Ca), следует изменить и порядок, в котором они записываются, т. е. $[Ar]3d^2 4s^2$. Конфигурация катиона формально получается при удалении сначала s-электронов, а затем стольких d-электронов, сколько требуется зарядом катиона. В данном случае нужно удалить всего три электрона, т. е. два s-электрона и один d-электрон. Конфигурация Ti^{3+}, следовательно, $[Ar]3d^1$.

Вопрос 1.4. Напишите электронные конфигурации атома Ni и иона Ni^{2+}.

б) Структура периодической системы

Современный вид периодической системы (таблицы) призван подчеркнуть электронную структуру элементов. Так, блоки таблицы показывают тип подуровня, который заполняется в соответствии с основным принципом построения. Каждый период таблицы соответствует полному заполнению s- и p-подуровней данного уровня. Номер периода является главным квантовым числом n оболочки, заполняющейся в главных группах таблицы.

Номер группы тесно связан с количеством электронов на **валентной оболочке** — самой внешней оболочке атома. Однако точное соотношение зависит от номера группы G и принятой системы нумерации. Согласно системе нумерации «1–18», рекомендованной ИЮПАК:

Блок	Количество электронов на валентном уровне
s, d	G
p	$G - 10$

В соответствии с этим выражением валентная оболочка элементов d-блока состоит из n s- и $(n-1)$ d-орбиталей, поэтому скандий имеет три валентных электрона (два $4s$ и один $3d$). Количество валентных электронов для элемента p-блока селена (группа 16) равно $16 - 10 = 6$. С другой стороны, в системе нумерации римскими цифрами номер группы равен числу валентных s- и p-электронов для элементов s- и p-блоков. Так, селен находится в группе VI, следовательно, у него 6 валентных (s и p) электронов. Таллий находится в группе III, поэтому он имеет три валентных (s и p) электрона.

Блоки периодической системы включают элементы, в которых заполняется электронами один тип орбиталей. Номер периода соответствует главному квантовому числу валентной оболочки. Номер группы показывает количество электронов на валентной оболочке.

1.8. Основные атомные характеристики

Основные характеристические свойства атомов, особенно их размер и энергии, связанные с процессами принятия и отдачи электронов, испытывают периодические изменения с изменением атомного номера. Данные свойства атомов чрезвычайно важны при рассмотрении химических свойств элементов. Знание этих изменений позволяет химикам объяснять наблюдаемые явления и предсказывать химические свойства и структурные особенности любого элемента без использования табличных данных.

а) Атомные и ионные радиусы

Одним из наиболее широко используемых атомных свойств элемента является размер его атома и иона. Как будет видно из последующих глав, геометрический подход играет основную роль при описании строения многих твердых тел и индивидуальных молекул, а расстояние электрона от ядра хорошо коррелирует со значением энергии, которую необходимо затратить для образования иона.

Квантовая теория строения атомов не дает точного значения атомного и ионного радиусов, потому что на больших расстояниях волновая функция электрона уменьшается экспоненциально с увеличением расстояния от ядра. Однако, несмотря на невозможность получить точное значение радиуса, можно ожидать, что атом с большим количеством электронов будет несколько больше, чем атомы, которые имеют всего несколько электронов. Такой подход позволяет химикам предложить различные способы определения атомных радиусов на базе эмпирических данных.

Металлический радиус определяется как половина найденного экспериментально расстояния между ядрами ближайших соседних атомов в твердом металле ((**1**), это определение уточняется в разд. 2.7). **Ковалентный радиус** неметаллического элемента определяется как половина межъядерного расстояния для соседних атомов одного элемента в молекуле (**2**). Кратные связи короче, чем одинарные. Периодические изменения в значениях металлических и ковалентных радиусов видны из данных, приведенных в табл. 1.4, которая проиллюстрирована на рис. 1.21. В дальнейшем будем называть и металлические, и ковалентные радиусы просто **атомными радиусами**[1]. **Ионный радиус** элемента определяется расстоянием между ядрами соседних катионов и анионов (**3**). При этом есть некоторая неопределенность, как поделить расстояние между анионом и катионом на радиусы этих двух ионов. Обычно радиус иона O^{2-} принимают равным 1,40 Å (см. разд. 2.10 для объяснения этого опреде-

[1] Атомы могут быть связаны одинарными, двойными и тройными связями, различный порядок связи приводит к различным значениям ковалентных радиусов. Ковалентные радиусы, приведенные на рис. 1.21, соответствуют одинарным связям между атомами.

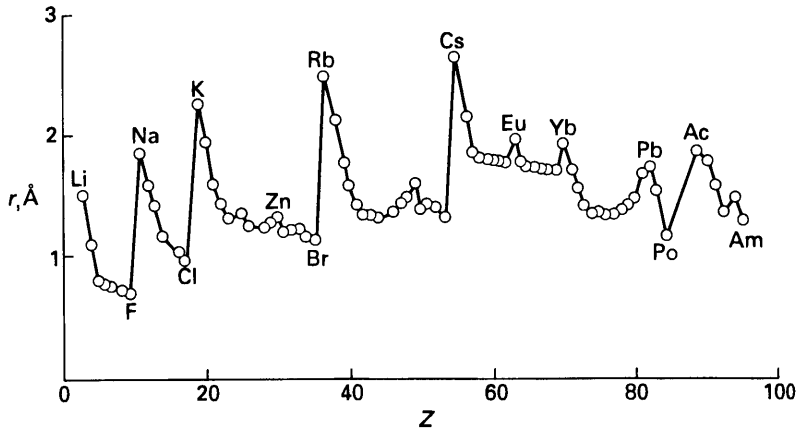
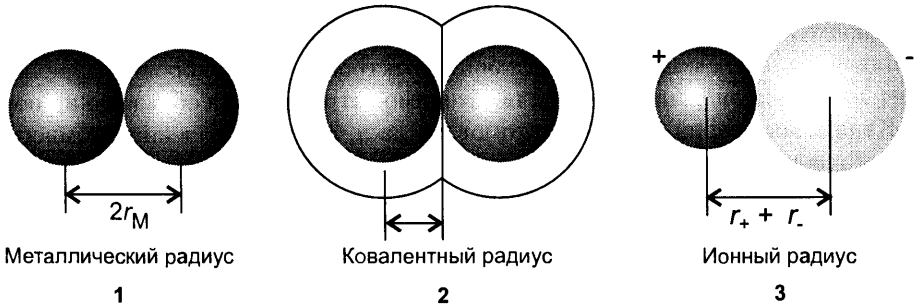


Рис. 1.21. Изменение атомных радиусов в зависимости от атомного номера элемента. Обратите внимание на сжатие атомных радиусов после лантанидов в шестом периоде. Для металлов использованы металлические радиусы, для неметаллов — ковалентные.



ления). Например, ионный радиус Mg^{2+} получается при вычитании 1,40 Å из значения межъядерного расстояния между соседними ионами Mg^{2+} и O^{2-} в твердом MgO. Значения некоторых ионных радиусов приведены в табл. 1.5.

Из данных табл. 1.4 видно, что *атомные радиусы увеличиваются внутри группы* при движении *сверху вниз* и в то же время *они уменьшаются* для *s*- и *p*-блоков при движении *слева направо по периоду*. Эти закономерности легко объяснить с точки зрения электронного строения атомов. При переходе сверху вниз по группе валентные электроны располагаются на орбиталях со все большим главным квантовым числом и, следовательно, большим значением радиуса. При движении по периоду валентные электроны занимают орбитали одной оболочки, однако воздействие на электроны увеличивающегося эффективного заряда ядра приводит к более компактным атомам (см. табл. 1.4 и рис. 1.21). Общее увеличение радиусов вниз по группе и уменьшение по периоду следует запомнить, так как эти изменения хорошо коррелируют с изменением многих химических свойств.

Таблица 1.4. Атомные радиусы (в Å)[a)]

Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
1,57	1,12											0,88	0,77	0,74	0,66	0,64
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
1,91	1,60											1,43	1,18	1,10	1,04	0,99
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,22	1,21	1,04	1,14
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,41	1,37	1,33
Cs	**Ba**	**Lu**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**		
2,72	2,24	1,72	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82		

[a)] Значения атомных радиусов соответствуют координационному числу 12 (см. разд. 2.7). 1 Å = 100 пм.
[*Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1, 1987, с. 345; т. 2, 1988, с. 456.] Для металлов даны металлические радиусы. Для остальных элементов — ковалентные радиусы, соответствующие одинарным связям.

Таблица 1.5. Ионные радиусы (в Å)[a)]

Li^+	**Be^{2+}**	**B^{3+}**			**N^{3-}**	**O^{2-}**	**F^-**
0,59 (4)	0,27 (4)	0,12 (4)			1,71	1,35 (2)	1,28 (2)
0,76 (6)						1,38 (4)	1,31 (4)
						1,40 (6)	1,33 (6)
						1,42 (8)	
Na^+	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**			**P^{3-}**	**S^{2-}**	**Cl^-**
0,99 (4)	0,49 (4)	0,39 (4)			2,12	1,84 (6)	1,67 (6)
1,02 (6)	0,72 (6)	0,53 (6)					
1,16 (8)	0,89 (8)						
K^+	**Ca^{2+}**	**Ga^{3+}**			**As^{3-}**	**Se^{2-}**	**Br^-**
1,38 (6)	1,00 (6)	0,62 (6)			2,22	1,98 (6)	1,96 (6)
1,51 (8)	1,12 (8)						
1,59 (10)	1,28 (10)						
1,60 (12)	1,35 (12)						
Rb^+	**Sr^{2+}**	**In^{3+}**	**Sn^{2+}**	**Sn^{4+}**		**Te^{2-}**	**I^-**
1,49 (6)	1,16 (6)	0,79 (6)		0,69 (6)		2,21 (6)	20,6 (6)
1,60 (8)	1,25 (8)	0,92 (8)	1,22 (8)				
1,73 (12)	1,44 (12)						
Cs^+	**Ba^{2+}**	**Tl^{3+}**					
1,67 (6)	1,49 (6)	0,88 (6)					
1,74 (8)	1,56 (8)						
1,88 (12)	1,75 (12)						

[a)] В круглых скобках указано координационное число иона. 1 Å = 100 пм.
[*Shannon R. D.*, Acta Crystallogr., **A32**, 751 (1976)]. Радиус иона NH_4^+ с координационным числом 6 равен приблизительно 1,46 Å.

Элементы шестого периода демонстрируют интересное и важное отклонение от этих общих закономерностей. Из рис. 1.21 видно, что металлические радиусы в третьем ряду d-блока очень близки к значениям радиусов во втором ряду и отличаются от них на существенно меньшую величину, чем можно было бы ожидать при таком значительном увеличении числа электронов. Например, радиусы молибдена ($Z = 42$) и вольфрама ($Z = 74$) равны 1,40 Å и 1,41 Å соответственно, в то время как последний имеет на 32 электрона больше. Уменьшение радиуса до значения меньшего, чем ожидалось на основании простой экстраполяции по группе, называется **лантанидным сжатием.** Название отражает причину данного эффекта. Элементы в третьем ряду d-блока следуют за элементами первого ряда f-блока, лантанидами, в которых начинают заполняться электронами $4f$-орбитали. Эти орбитали обладают слабыми экранирующими свойствами[1]. Отталкивание между электронами, которые добавляются на f-орбитали, не позволяет им скомпенсировать увеличивающийся ядерный заряд, поэтому $Z_{эфф}$ возрастает слева направо по периоду. Возрастающий эффективный заряд ядра воздействует на все электроны и, следовательно, приводит к более компактному атому.

Аналогичное сжатие наблюдается для элементов, которые следуют за d-блоком. Например, несмотря на то, что при переходе от бора к алюминию радиус увеличивается значительно (от 0,88 Å для B до 1,43 Å для Al), атомный радиус галлия (1,53 Å) лишь ненамного больше радиуса алюминия. Как и в случае лантанидного сжатия, этот эффект может быть связан со слабыми экранирующими свойствами d-электронов элементов, расположенных раньше в периоде. Хотя небольшие изменения в атомных радиусах могут казаться неважными, фактически атомный радиус играет главную роль в определении химических свойств элементов, и даже маленькие изменения могут иметь глубокие последствия.

Общим правилом, очевидным из табл. 1.5, является то, что *все анионы больше, чем исходные атомы, а все катионы меньше* (в некоторых случаях это особенно ярко выражено). Увеличение радиуса атома при образовании аниона — это результат более сильного электронного отталкивания в анионах по сравнению с нейтральным атомом. Уменьшение радиуса катиона по сравнению с исходным атомом происходит не только из-за понижения электронного отталкивания при потере электронов, но также из-за того, что катион обычно образуется в результате потери валентных электронов. При этом остается только наиболее компактная замкнутая внутренняя электронная оболочка. С учетом этих различий изменение ионных радиусов по периодической системе отражает изменение атомных радиусов элементов.

Атомные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе и в пределах s- и p-блоков уменьшаются слева направо по периоду. Атомные радиусы для элементов, следующих за f-блоком, уменьшаются вследствие лантанидного сжатия. Все анионы больше, чем исходные атомы, а катионы меньше.

[1] Тщательный анализ [*Lloyd D. R.*, J. Chem. Educ., **53**, 502 (1986)] подтверждает точку зрения, что слабые экранирующие свойства f-электронов являются следствием их радиального распределения, а не их углового распределения, как иногда полагают.

б) Энергия ионизации

Легкость, с которой электрон может быть удален из атома, определяется **энергией ионизации** I, т. е. минимальной энергией, необходимой для удаления электрона от атома в газообразном состоянии:

$$A(г.) \longrightarrow A^+(г.) + e^-(г.) \quad I = E(A^+, г.) - E(A, г.) \tag{8}$$

Первая энергия ионизации I_1 — это энергия, необходимая для отрыва от нейтрального атома наименее сильно связанного с ним электрона, **вторая энергия ионизации** I_2 — это энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от полученного катиона и т. д.

Энергия ионизации обычно измеряется в **электронвольтах** (эВ), где 1 эВ — это энергия, которой обладает электрон, движущийся в поле с разностью потенциалов 1 В. Поскольку энергия электрона при этом равна $e \cdot (1\ В)$, то легко рассчитать, что 1 эВ равен 96,485 кДж/моль.

Энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ, т. е. отрыв электрона от атома водорода эквивалентен (по энергии) движению электрона в поле с разностью потенциалов 13,6 В. В термодинамических расчетах удобнее использовать **энтальпию ионизации**, т. е. стандартное значение энтальпии процесса (8) при 298 K. Молярное значение энтальпии ионизации на $\frac{5}{2}RT$ больше, чем энергия ионизации.[1] Однако, так как RT равно 2,5 кДж/моль (что соответствует 0,026 эВ) при комнатной температуре, а энергия ионизации имеет порядок 10^2–10^3 кДж/моль (1–10 эВ), различием между энтальпией и энергией ионизации можно пренебречь. В этой книге энергия ионизации приводится в эВ, а энтальпия ионизации — в кДж/моль.

В значительной степени первая энергия ионизации элемента определяется энергией самой высокой заполненной орбитали основного состояния атома[2]. Первая энергия ионизации изменяется систематически в периодической системе (табл. 1.6, рис. 1.22) от самых маленьких значений в левом нижнем углу (рядом с цезием) до самых больших в правом верхнем (рядом с гелием). Изменения соответствуют изменениям эффективного ядерного заряда, уже отмечавшимся при рассмотрении основного принципа построения, и (как и для $Z_{эфф}$) наблюдаются незначительные отклонения, связанные с эффектом электрон-электронного отталкивания в пределах одного подуровня. Значения энергии ионизации также сильно коррелируют со значениями атомных радиусов. У элементов, которые имеют маленькие атомные радиусы, энергии ионизации обычно высоки. Данная корреляция связана с тем, что в маленьких атомах электрон

[1] Разница возникает из-за изменения температуры (при постоянном давлении) от $T = 0$ (при которой определена энергия ионизации I) до (обычно) $T = 298$ K, которой соответствует стандартное значение энтальпии, и с увеличением числа частиц в газовой фазе с 1 моль исходных частиц до 2 моль.

[2] Такое приближение работает, если остающиеся после процесса ионизации электроны не меняют в значительной степени своего пространственного распределения. Энергия ионизации He, например, определяется разницей в энергиях между He и He^+. Поскольку электрон в He^+ связан значительно прочнее с ядром, чем в He, энергия ионизации не может быть описана только энергией одноэлектронной орбитали нейтрального атома.

Таблица 1.6. Первая и вторая (в некоторых случаях и более высоких порядков) энергии ионизации элементов (в эВ)[a)]

He							**He**
13,60							24,59
							54,51
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
5,32	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
75,63	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96
122,40	153,85	37,93	47,88	47,44	54,93	62,70	63,45
		259,30					
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	12,97	15,76
47,28	15,03	18,83	16,34	19,72	23,33	23,80	27,62
71,63	80,14	28,44	33,49	30,18	34,83	39,65	40,71
		119,96					
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
4,34	6,11	6,00	7,90	9,81	9,75	11,81	14,00
31,62	11,87	20,51	15,93	18,63	21,18	21,80	24,35
45,71	50,89	30,71	34,22	28,34	30,82	36,27	36,95
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
4,18	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13
27,28	11,03	18,87	14,63	18,59	18,60	19,13	21,20
40,42	43,63	28,02	30,50	25,32	27,96	33,16	32,10
Cs	**Ba**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
3,89	5,21	6,11	7,42	7,29	8,42	9,64	10,74
25,08	10,00	20,43	15,03	16,69	18,66	16,58	
35,24	37,51	29,83	31,94	25,56	27,98	30,06	
	Ra						
	5,28						
	10,15						
	34,20						

[a)] Для перевода в кДж/моль необходимо умножить на 98,485. Более подробный перечень см. в приложении 1.
[*Moore C. E.*, Atomic energy levels, NBS Circular 467 (1949–1958)].

находится на небольшом расстоянии от ядра и испытывает сильное электростатическое притяжение.

Некоторые различия в энергиях ионизации могут быть объяснены достаточно просто. Например, энергия ионизации бора меньше, чем бериллия, несмотря на то что у первого больше заряд ядра. Эта аномалия объясняется тем, что при переходе к бору электрон занимает внешнюю $2p$-орбиталь и, следовательно, связан с ядром слабее, чем электрон на $2s$-орбитали. Как следствие, I_1 падает до более низкого значения. Понижение энергии ионизации при переходе от азота к кислороду имеет несколько другое объяснение. Электронные конфигурации этих атомов таковы:

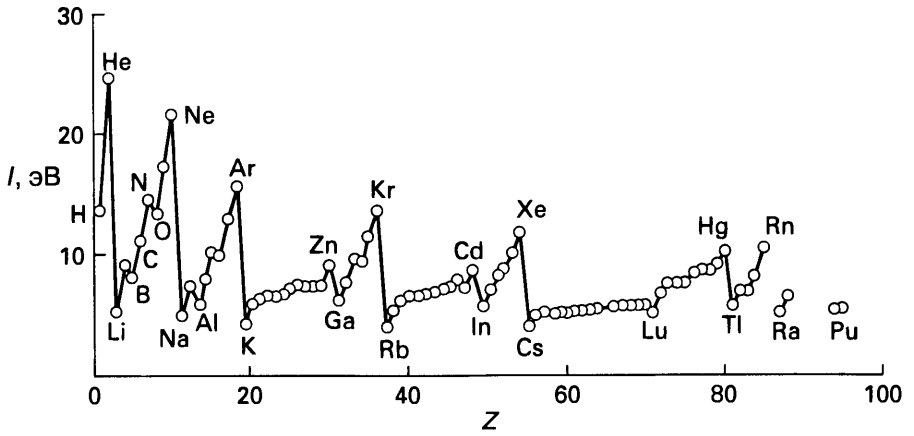


Рис. 1.22. Изменение первой энергии ионизации атома в зависимости от атомного номера элемента.

$$\text{N } [\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \qquad \text{O } [\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$$

В атоме O два электрона занимают одну $2p$-орбиталь. Они находятся на близком расстоянии и поэтому испытывают сильное отталкивание друг от друга, что снижает эффективный заряд ядра, к которому они притягиваются. Дополнительный вклад дает также более низкая энергия иона O^+, который имеет электронную конфигурацию $[\text{He}]2s^2 2p^3$: как уже отмечалось, наполовину заполненный подуровень имеет относительно более низкую энергию (рис. 1.23).

Пример 1.5. ***Объяснение изменения энергии ионизации.***
Объясните понижение первой энергии ионизации при переходе от фосфора к сере.

Ответ. Электронные конфигурации основного состояния этих двух атомов таковы:

$$\text{P } [\text{Ne}]3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 \qquad \text{S } [\text{Ne}]3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$$

Как в аналогичном случае с атомами N и O, в основном состоянии атом серы имеет два электрона на $3p$-орбитали. Они так близко расположены друг к другу, что силы отталкивания велики, и это повышенное отталкивание компенсирует увеличение заряда ядра при переходе от фосфора к сере. Так же, как и для атомов N и O, наполовину заполненный подуровень S^+ вносит свой вклад в понижение энергии иона и, следовательно, в уменьшение энергии ионизации.

Вопрос 1.5. Объясните понижение первой энергии ионизации при переходе от фтора к хлору.

При образовании атомов фтора и неона последние электроны занимают орбитали, уже наполовину заполненные, и после кислорода сохраняется общая закономерность в изменении энергии ионизации. Более высокое значение энергии

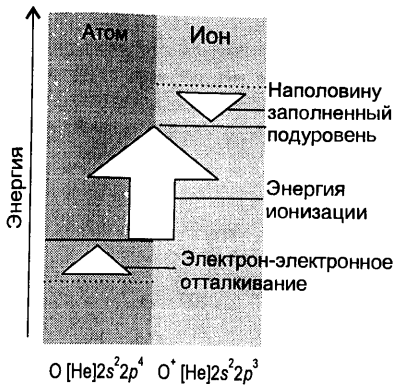


Рис. 1.23. Изменения энергии, сопровождающие процесс ионизации атома кислорода. Два фактора влияют на уменьшение первой энергии ионизации при переходе от азота к кислороду. Один из них — отталкивание между двумя электронами на одной $2p$-орбитали. Второй — относительно более низкая энергия наполовину заполненного $2p$-подуровня в ионизованном атоме.

ионизации этих двух элементов является следствием повышения $Z_{эфф}$. Значение I_1 резко падает при переходе от неона к натрию, так как электрон занимает следующую внешнюю оболочку с более высоким главным квантовым числом и, следовательно, расположен дальше от ядра.

Другой, очень важной для химии особенностью энергии ионизации атома является то, что дальнейшая *ионизация требует бóльших затрат энергии.* Таким образом, вторая энергия ионизации (т.е. энергия, необходимая для удаления электрона от катиона E^+) выше, чем первая, а третья еще выше. Объясняется это тем, что чем выше положительный заряд иона, тем больше энергия, необходимая для отрыва от него электрона. Различие в величине энергий ионизации особенно значительно, когда электрон удаляется с внутренней оболочки атома (как в случае второй энергии ионизации атома лития и атома любого элемента из той же группы), потому что электрон уходит с замкнутой электронной оболочки, находясь на которой сильно взаимодействует с ядром. Например, первая энергия ионизации лития 5,3 эВ, а вторая более чем в десять раз выше — 75,6 эВ.

Изменение энергии ионизации при переходе вниз по группе далеко не так просто. На рис. 1.24 показаны изменения первой, второй и третьей энергии ионизации в группе бора (группа 13/III). Хотя значения энергии ионизации изменяются в ожидаемом порядке: $I_1 < I_2 < I_3$, каждая из энергий изменяется по группе немонотонно. Из рисунка можно сделать следующий вывод: всегда, когда надо учитывать небольшие различия в энергиях ионизации, лучше пользоваться реальными численными значениями, чем полученными на основании каких-либо предположений.

Первая энергия ионизации изменяется систематически в периодической системе (см. табл. 1.6 и рис. 1.22), принимая наименьшие значения в левом нижнем углу (рядом с цезием) и наибольшие в правом верхнем (рядом с гелием). Дальнейшая ионизация требует бóльших затрат энергии.

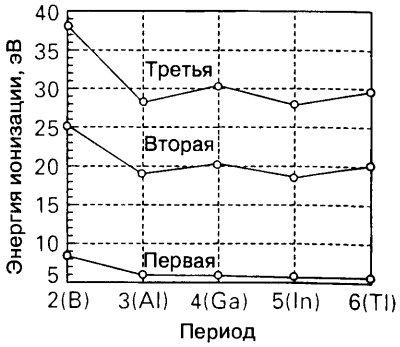


Рис. 1.24. Первая, вторая и третья энергии ионизации элементов группы 13/III. Последовательные энергии ионизации увеличиваются, но четкая закономерность при движении вниз по группе отсутствует.

в) Сродство к электрону

Энтальпия процесса **присоединения электрона** $\Delta_{ср\text{-}ва}H^\circ$ — это изменение стандартной молярной энтальпии в процессе присоединения одного электрона атомом в газовой фазе:

$$A(г.) + e^-(г.) \longrightarrow A^-(г.) \qquad \Delta_{ср\text{-}ва}H^\circ$$

Процесс присоединения электрона может быть экзотермическим или эндотермическим. Хотя энтальпия данного процесса является термодинамически строго определенной величиной, в неорганической химии иногда ее путают с близким по смыслу **сродством к электрону** (табл. 1.7), которое определяется как

Таблица 1.7. Сродство к электрону элементов главных групп (в эВ)[а)]

H							**He**
0,754							−0,5
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
0,618	⩽ 0	0,277	1,263	−0,07	1,461 −8,75	3,399	−1,2
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
0,548	⩽ 0	0,441	1,385	0,747	2,077 −5,51	3,617	−1,0
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
0,502	+0,02	0,30	1,2	0,81	2,021	3,365	−1,0
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
0,486	+0,05	0,3	1,2	1,07	1,971	3,059	−0,8

[а)] Для перевода в кДж/моль необходимо умножить на 96,485.
Первое число относится к образованию иона X^- из нейтрального атома X, второе число — к образованию X^{2-} из X^-.
[*Hotop H., Lineberger W. C.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**, 731 (1985)].

разница в энергии нейтрального атома и отрицательно заряженного иона в газовой фазе:

$$E_a = E(\text{A, г.}) - E(\text{A}^-, \text{г.}) \qquad (9)$$

При $T = 0$ сродство к электрону равно энтальпии процесса присоединения электрона, взятой с обратным знаком[1]. Положительное значение сродства к электрону означает, что энергия иона A^- меньше, т. е. более отрицательна, чем энергия нейтрального атома, и, следовательно, состояние иона по энергии более выгодно[2]. Как и в случае энергии ионизации и энтальпии ионизации, сродство к электрону и энтальпия присоединения электрона измеряются в эВ и кДж/моль соответственно.

Сродство к электрону определяется главным образом энергией самой низкой незаполненной (или частично заполненной) орбитали атома в основном состоянии. Эта орбиталь является второй из двух **граничных орбиталей** атома, первой является предыдущая, самая высокая по энергии заполненная орбиталь. При образовании связей граничные орбитали испытывают самые большие изменения в электронном распределении, и далее в книге будет показано, насколько важна их роль. Атом имеет высокое сродство к электрону, если дополнительный электрон может разместиться на такой оболочке, где он испытывает воздействие высокого эффективного заряда ядра. Данная ситуация реализуется для элементов, находящихся вверху справа в периодической системе. Следовательно, можно ожидать, что элементы, расположенные рядом с фтором (особенно кислород, азот и хлор, но не благородные газы), будут иметь самое высокое сродство к электрону. Энтальпия присоединения второго электрона, т. е. энтальпия присоединения второго электрона к однозарядному иону, всегда положительна, так как электронное отталкивание компенсирует притяжение электрона ядром.

Сродство к электрону имеет самые высокие значения для атомов элементов, расположенных в периодической системе рядом с фтором.

Пример 1.6. ***Объяснение изменения значений сродства к электрону.***
Объясните, почему сродство к электрону сильно понижается при переходе от лития к бериллию, несмотря на то что заряд ядра увеличивается.

Ответ. Электронная конфигурация этих двух атомов $[He]2s^1$ и $[He]2s^2$ соответственно. Дополнительный электрон занимает $2s$-орбиталь в атоме лития, а в атоме бериллия попадает на $2p$-орбиталь и, следовательно, связан с ядром значительно слабее. Фактически заряд ядра в атоме бериллия так хорошо экранирован, что процесс присоединения электрона становится эндотермическим.

Вопрос 1.6. Объясните уменьшение сродства к электрону при переходе от углерода к азоту.

[1] Точное выражение $\Delta_{\text{ср-ва}}H^\circ = -E_a - \frac{5}{2}RT$. Вклад $\frac{5}{2}RT$ очень незначителен, и им обычно пренебрегают.

[2] Следует помнить, что некоторые авторы идентифицируют сродство к электрону с энтальпией процесса присоединения электрона. Получается несколько нелогично, так как при этом положительное значение сродства к электрону означает, что ион A^- имеет более высокую энергию, т. е. энергетически менее выгоден.

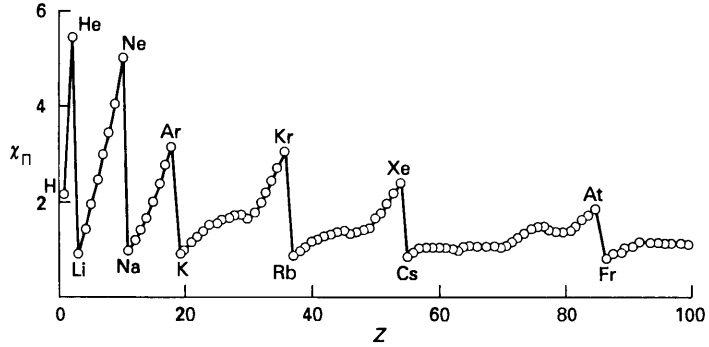


Рис. 1.25. Изменение электроотрицательности по Полингу в зависимости от атомного номера элемента.

г) Электроотрицательность

Электроотрицательность χ элемента — это способность атома элемента притягивать электроны, когда он входит в состав химического соединения. Если атом элемента стремится принимать электрон, то говорят, что он **электроотрицателен** (например, атом фтора). Если атом стремится отдавать электроны (например, атомы щелочных металлов), то говорят, что он **электроположителен**. Электроотрицательность имеет численное выражение, и оно будет использовано в дальнейшем изложении при обсуждении энергии связи, предсказании полярности связей и молекул и предпочтительного направления течения реакций, в которые вступают соединения.

Электроотрицательность элемента может быть определена различными способами, и ее точное определение до сих пор является предметом дискуссии[1]. Соответственно существует и несколько вариантов определения количественной шкалы электроотрицательности. Определение электроотрицательности Лайнуса Полинга $\chi_П$ (численные значения приведены в табл. 1.8 и на рис. 1.25) опирается на концепцию энергии образования связей, которая изложена в гл. 3. В данной главе рассмотрена формулировка Роберта Малликена, основанная на свойствах атомов. Он предположил, что если атом имеет высокую энергию ионизации I и высокое сродство к электрону E_a, то при образовании соединений он будет более склонен к присоединению дополнительных электронов, чем к их отдаче, а значит, будет обладать высокой электроотрицательностью. И наоборот, если потенциал ионизации и сродство к электрону имеют небольшие значения, атом будет обладать преимущественной склонностью к отдаче электронов, следовательно, будет электроположительным. Эти наблюдения позволили Малликену сформулировать определение элктрооотри-

[1] Лучше всего предмет дискуссии изложен в [*Pearson R. G.*, Acc. Chem. Res., **23**, 1 (1990); *Allen L. C.*, Acc. Chem. Res., **23**, 23 (1990)].

цательности $\chi_{\text{М}}$ как среднего арифметичекого энергии ионизации и сродства к электрону данного элемента:

$$\chi_{\text{М}} = \frac{1}{2}(I + E_a) \qquad (10)$$

Если значения I и E_a высоки, то и электроотрицательность высока, если же оба значения маленькие, то и электроотрицательность низкая.

Сложность в определении **электроотрицательности по Малликену** состоит в том, что энергия ионизации и сродство к электрону зависят от **валентного состояния**, т. е. электронной конфигурации, которую атом имеет в молекуле. Следовательно, для получения численных значений электроотрицательности требуются некоторые дополнительные расчеты усредненных значений энергии ионизации и сродства к электрону для различных характерных валентных состояний атома. Здесь нет необходимости углубляться в эти расчеты, а конечный результат, представленный в табл. 1.8, можно сравнить со значениями электроотрицательности по Полингу. Обе шкалы приблизительно соответствуют друг другу и связаны соотношением

$$\chi_{\text{П}} = 1,35\chi_{\text{М}}^{1/2} - 1,37 \qquad (11)$$

Таблица 1.8. Электроотрицательность по Полингу $\chi_{\text{П}}$ (курсив) и по Малликену $\chi_{\text{М}}$

H							**He**
2,20							
3,06							5,5
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
0,98	*1,57*	*2,04*	*2,55*	*3,04*	*3,44*	*3,98*	
1,28	1,99	1,83	2,67	3,08	3,22	4,43	4,60
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
0,93	*1,31*	*1,61*	*1,90*	*2,19*	*2,58*	*3,16*	
1,21	1,63	1,37	2,03	2,39	2,65	3,54	3,36
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
0,82	*1,00*	*1,81*	*2,01*	*2,18*	*2,55*	*2,96*	*3,0*
1,03	1,30	1,34	1,95	2,26	2,51	3,24	2,98
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
0,82	*0,95*	*1,78*	*1,96*	*2,05*	*2,10*	*2,66*	*2,6*
0,99	1,21	1,30	1,83	2,06	2,34	2,88	2,59
Cs	**Ba**	**Tl**	**Pb**	**Bi**			
0,79	*0,89*	*2,04*	*2,33*	*2,02*			

Значения электроотрицательности по Полингу взяты из [*Allred A. L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 215 (1961), *Allen L. C.*, *Huheey J. E.*, там же, **42**, 1523 (1980)]. Значения электроотрицательности по Малликену взяты из [*Allen L. C.*, J. Am. Chem. Soc., **111**, 9003 (1989)]. Для сравнения значения электроотрицательности по Малликену нормированы на значения электроотрицательности по Полингу.

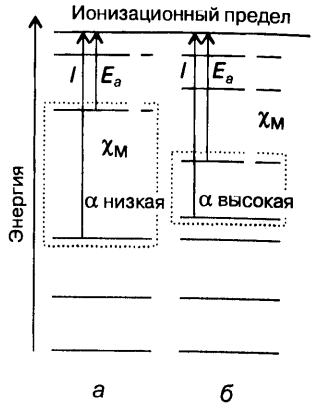


Рис. 1.26. Интерпретация электроотрицательности и поляризуемости элемента в терминах энергии граничных орбиталей (высшей заполненной и низшей свободной). Электроотрицательность высока, когда энергия этих орбиталей низкая, поляризуемость высока, когда эти орбитали расположены близко друг от друга: *а* — низкая χ, низкая α; *б* — высокая χ, высокая α.

Элементы, находящиеся в периодической системе рядом с фтором, имеют высокие энергии ионизации и соответствующие значения сродства к электрону, значит, эти элементы имеют высокую электроотрицательность по Малликену. Поскольку $\chi_{\text{М}}$ зависит от уровней энергии орбиталей в атоме и, в особенности, от положения внешних граничных орбиталей (рис. 1.26), электроотрицательность высока, если две граничные орбитали атома имеют низкую энергию.

Существуют и другие способы определения электроотрицательности. Широко используется сейчас шкала, предложенная А. Оллредом и Е. Роховым, где электроотрицательность определяется электрическим полем на поверхности атома. Электрон в атоме находится под воздействием заряда ядра $Z_{\text{эфф}}$. Кулоновский потенциал на поверхности такого атома пропорционален $Z_{\text{эфф}}/r$, а напряженность электрического поля пропорциональна $Z_{\text{эфф}}/r^2$. По определению Оллреда—Рохова, электроотрицательность пропорциональна этому полю, а r соответствует ковалентному радиусу атома в Å:

$$\chi_{\text{OP}} = 0,744 + 0,3590 Z_{\text{эфф}}/r^2 \qquad (12)$$

Численные значения, рассчитанные таким образом, получаются сравнимыми со значениями электроотрицательности по Полингу. В соответствии с определением Оллреда—Рохова, высокой электротрицательностью обладают те элементы, которые имеют высокий эффективный заряд ядра и маленький ковалентный радиус. Такие элементы как раз и находятся в периодической системе рядом с фтором. Значения электроотрицательности по Оллреду—Рохову близки соответствующим значениям электроотрицательности по Полингу и используются при обсуждении электронного распределения в атоме.

Электроотрицательность элемента — это способность атома элемента притягивать электроны, когда он входит в состав химических соединений. По определению Малликена, электроотрицательность — это среднее арифметичекое энергии ионизации и сродства к электрону данного элемента, и, следовательно, она обусловливается энергией граничных орбиталей атома.

д) Поляризуемость

Поляризуемость α — это способность атома искажаться под действием электрического поля (созданного, например, соседними ионами)[1]. Атом или ион (обычно анион) обладает высокой поляризуемостью, если его электронное облако легко деформируется; так бывает, когда свободные орбитали лежат близко к высшим по энергии заполненным орбиталям. Так, поляризуемость оказывается высокой, если различие в энергии граничных орбиталей мало, и поляризуемость будет низкой, если это различие велико (см. рис. 1.26). Близко расположенные граничные орбитали обычно характерны для больших тяжелых атомов или ионов, например атомов или ионов тяжелых щелочных металлов или галогенов, поэтому эти атомы и ионы обладают наибольшей поляризуемостью. Маленькие легкие атомы, в частности атомы и ионы элементов, находящихся рядом с фтором, обычно имеют сильно различающиеся по энергии граничные орбитали и наименее поляризуемы.

Легко поляризуются атомы или ионы, в которых энергетические уровни граничных орбиталей расположены близко. Большие тяжелые атомы и ионы обладают высокой поляризуемостью.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Cox P. A., The elements: their origin, abundance, and distribution. Oxford University Press, 1989. Краткое, четкое и интересное изложение материала.

Wulfsberg G. P., Periodic table trends in the properties of the elements. In Encyclopedia of inorganic chemistry (ed. R. B. King), Vol. 16, pp. 3079–91. Wiley, New York, 1994.

Puddephatt R. J., *Monaghan P. K.*, The periodic table of the elements. Oxford University Press, 1986. Вводный обзор по структуре периодической системы и закономерностям в свойствах элементов.

Atkins P. W., Physical chemistry. Oxford University Press and W. H. Freeman & Co, New York, 1998. В гл. 11 и 12 изложены основные представления о строении атомов. (Готовится издание: *Эткинс П.*, *Паула Дж.* Физическая химия: Пер. с англ. — М.: Мир.)

Atkins P. W., Quanta: a handbook of concepts. Oxford University Press, 1991. Энциклопедия по основным концепциям квантовой химии (без математического аппарата). (Есть перевод: *Эткинс П.* Кванты: справочник концепций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1977.)

Emsley J., The elements. Oxdord University Press, 1998. Много полезной информации в книге небольшого формата. (Есть перевод: *Эмсли Дж.* Элементы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1993.)

Mingos D. M. P., Essential trends in inorganic chemistry. Oxford University Press, 1998. Структура и химическая связь — закономерности в пределах периодической системы (обзор).

[1] Поляризуемость связана с эмпирическим параметром, называемым *жесткостью*; см. разд. 5.12.

УПРАЖНЕНИЯ

1.1 Напишите уравнения следующих ядерных реакций (выделение избыточной энергии укажите как фотон электромагнитного излучения γ): а) $^{14}N + {}^{4}He$ с образованием ^{17}O; б) $^{12}C + p$ с образованием ^{13}N; в) $^{14}N + n$ с образованием ^{3}H и ^{12}C. (В результате последней реакции создается постоянная концентрация радиоактивного ^{3}H в верхних слоях атмосферы.)

1.2 Один из способов получения нейтронов для процессов нейтронного захвата, упоминавшихся в тексте, — реакция ^{22}Ne с α-частицами с образованием ^{25}Mg и нейтронов. Напишите уравнение ядерной реакции.

1.3 Не пользуясь справочными материалами, нарисуйте в общем виде периодическую таблицу, указав номера групп и периодов и границы блоков *s*-, *p*- и *d*-элементов. Обозначьте столько элементов, сколько сможете. (В процессе дальнейшего изучения неорганической химии вы запомните положения всех *s*-, *p*- и *d*-элементов и сможете связать положение элемента с его химическими свойствами.)

1.4 Каково отношение энергии иона He^{+} в основном состоянии к энергии иона Be^{3+} в основном состоянии?

1.5 Энергия ионизации атома H равна 13,6 эВ. Каково различие энергий уровней с $n = 1$ и $n = 6$?

1.6 Каково соотношение между квантовым числом орбитального углового момента и главным квантовым числом?

1.7 Сколько орбиталей содержится в оболочке с главным квантовым числом n? (Подсказка: начните с $n = 1$, 2, и 3 — и вы поймете принцип.)

1.8 Используя графическое изображение 2*s*- и 2*p*-орбиталей, укажите различия между радиальной волновой функцией, функцией радиального распределения и угловой волновой функцией.

1.9 Сравните первые энергии ионизации атомов кальция и цинка. Объясните различие с точки зрения баланса между экранированием за счет увеличения числа *d*-электронов и эффектом увеличения заряда ядра.

1.10 Сравните первые энергии ионизации атомов стронция, бария и радия. Соотнесите немонотонность изменения с лантанидным сжатием.

1.11 Вторые энергии ионизации некоторых элементов четвертого периода таковы:

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64 эВ

Определите орбиталь, с которой происходит ионизация, и объясните закономерность в изменении значений.

1.12 Напишите электронную конфигурацию основного состояния для а) C; б) F; в) Ca; г) Ga^{3+}; д) Bi; е) Pb^{2+}.

1.13 Напишите электронную конфигурацию основного состояния для а) Sc; б) V^{3+}; в) Mn^{2+}; г) Cr^{2+}; д) Co^{3+}; е) Cr^{6+}; ж) Cu; з) Gd^{3+}.

1.14 Напишите электронную конфигурацию основного состояния для а) W; б) Rh^{3+}; в) Eu^{3+}; г) Eu^{2+}; д) V^{5+}; е) Mo^{4+}.

1.15 Объясните закономерности в изменении от элемента к элементу по третьему периоду: а) энергии ионизации; б) сродства к электрону; в) электроотрицательности.

1.16 Объясните тот факт, что два элемента пятой группы, ниобий (период 5) и тантал (период 6), имеют одинаковый металлический радиус.

1.17 Обсудите закономерность изменения электроотрицательности во втором периоде от лития до фтора. Можете ли вы объяснить отличие в деталях от закономерности изменения энергии ионизации?

1.18 Укажите граничные орбитали атома Be.

1.19 Сравните общие закономерности изменения энергии ионизации, атомного радиуса и электроотрицательности. Объясните совпадения.

ЗАДАНИЯ

1.1 Покажите, что атом с конфигурацией ns^2np^6 обладает сферической симметрией. Так ли это для атома с конфигурацией ns^2np^3?

1.2 Согласно интерпретации Борна возможность нахождения электрона в объеме $d\tau$ пропорциональна $\psi^*\psi\, d\tau$. а) Каково наиболее вероятное положение электрона в атоме водорода в основном состоянии? б) Каково его наиболее вероятное удаление от ядра и почему они различны? в) Каково наиболее вероятное удаление от ядра $2s$-электрона?

1.3 Энергии ионизации атомов рубидия и серебра равны соответственно 4,18 эВ и 7,57 эВ. Рассчитайте энергию ионизации атома водорода с электроном на тех же орбиталях, что и в этих атомах, и объясните разницу значений.

1.4 При облучении образца криптона гелиевой разрядной лампой (длина волны 58,4 нм) электроны испускаются со скоростью $1,59 \cdot 10^6$ м/с. То же излучение выбивает электроны из атомов рубидия со скоростью $2,45 \cdot 10^6$ м/с. Каковы энергии ионизации этих элементов (в эВ)?

1.5 Сравните ранние и современные способы построения периодической таблицы. Рассмотрите попытки упорядочения элементов на спиралях, конусах и двумерных поверхностях. Каковы, на ваш взгляд, преимущества и недостатки различных способов?

1.6 Решение вопроса о том, какие элементы относить к f-блоку, являлось предметом спора. Конечная точка зрения высказана В. Б. Йенсеном [J. Chem. Educ., **59**, 635 (1982)]. Подведите итог спора.

1.7 Распространенность в природе элементов, близко расположенных в периодической таблице, обычно различается на порядок или более. Объясните это явление.

1.8 Уравняйте реакцию: ${}^{246}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow \ldots + 5{}^{1}_{0}\mathrm{n}$.

1.9 Определите, используя табличные данные, выделяется или поглощается энергия в процессе ядерной реакции в задании 1.8. Ответ поясните.

1.10 Рассмотрите процесс экранирования в атомах на примере атома Be. Что экранируется? От чего экранируется? Что экранирует?

1.11 В общем случае энергии ионизации увеличиваются по периоду слева направо. Объясните, почему вторая энергия ионизации хрома выше, чем вторая энергия ионизации марганца.

1.12 Нарисуйте две d-орбитали, лежащие в плоскости xy, как проекции на плоскость листа. Пометьте каждый рисунок соответствующей математической функцией и нарисуйте пары декартовых осей. Отметьте части орбиталей знаками + и −.

1.13 В разное время предлагались два варианта расположения элементов, включенных в 3-ю группу периодической таблицы: а) Sc, Y, La, Ac; б) Sc, Y, Lu, Lr. Поскольку величина ионного радиуса сильно влияет на химические свойства металлов, можно использовать ее как один из критериев для размещения элементов в периодической системе. Используя этот критерий, покажите, какой из вариантов предпочтительнее.

2 СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В этой главе представлен обзор структур, которые образуют атомы и ионы в простых твердых телах, и рассмотрены причины, по которым одно расположение частиц может быть предпочтительнее другого. Проанализирована простейшая модель, в которой атомы считаются шарами, а твердое тело представляет собой плотную упаковку таких шаров. Данная модель плотноупакованных структур хорошо описывает многие металлы и является начальным приближением для описания структуры сплавов и ионных соединений. Показано, что структуры многих твердых тел могут быть описаны в рамках нескольких наиболее часто встречающихся структурных типов. Эта классификация упрощает задачу запоминания структур твердых тел. Кроме того, некоторые структурные типы более вероятны, когда связи в твердых телах имеют частично ковалентную природу, и, следовательно, можно проследить взаимосвязь структуры соединения с положением образующих его атомов в периодической системе. Последняя часть главы посвящена рассмотрению некоторых параметров, которые используются при описании структур, и выявлению их взаимосвязи. Значительное внимание уделено термической устойчивости и растворимости ионных соединений.

Простейшим типом химической связи является **металлическая связь**, при образовании которой атомы одного элемента отдают электроны (один или более) в общее пользование. Прочность связи зависит от взаимодействия между этими электронами и оставшимися катионами. Все характерные свойства металлов являются следствием природы металлической связи: металлы ковки и пластичны, так как электроны способны легко смещаться от катионов (не локализованы на катионах), обладают металлическим блеском, потому что электроны могут практически свободно реагировать на любую случайную электромагнитную волну и отражать ее. Поскольку металлическая связь сопровождается переходом электронов в общее пользование, образование такой связи более характерно для элементов с низкой энергией ионизации, т. е. находящихся слева в периодической системе, включая элементы d-блока и, частично, p-элементы, расположенные ближе к d-блоку.

Принципиально не сложнее металлической связи связь **ионная**, когда ионы различных элементов удерживаются вместе в каркасе, симметрия которого яв-

ляется следствием притяжения противоположно заряженных частиц. Образование ионной связи также обусловлено потерей электронов, поэтому чаще всего она встречается в соединениях металлов с электроотрицательными элементами. Однако существует много исключений: не все соединения металлов ионные, а некоторые соединения неметаллов (например, нитрат аммония) ионные.

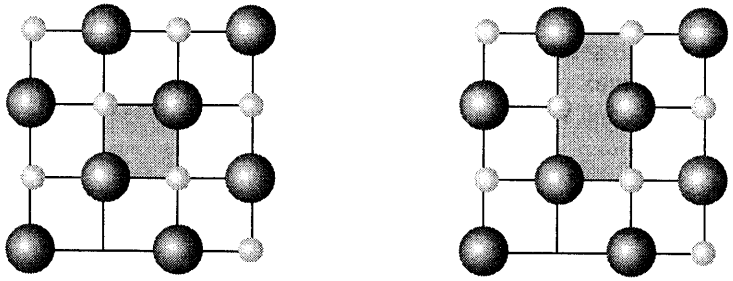
ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

Самой важной характеристикой металлов и ионных соединений является упаковка атомов или ионов, образующих кристалл, поэтому сначала подробнее остановимся на этом вопросе. Расположение атомов или ионов в простых структурах может быть часто представлено различными упаковками жестких шаров. При описании металлических структур шары представляют собой нейтральные атомы, потому что каждый катион в равной мере окружен дополнительными электронами. Шары, используемые для описания ионных соединений, представляют собой анионы и катионы, потому что реально наблюдается переход электронов от атомов одного типа к атомам другого типа.

2.1. Элементарная ячейка и описание кристаллической структуры

Кристалл химического элемента (простого вещества) или соединения может быть представлен как регулярное повторение **асимметричных единиц**, которые могут быть атомами, молекулами или ионами. **Пространственная решетка** — это объект, образованный точками, которые определяют положение этих структурных элементов. Более формально: пространственная решетка — это трехмерная бесконечная совокупность точек, имеющих одинаковое окружение, которая определяет базисную структуру кристалла. В некоторых случаях асимметричные фрагменты могут находиться в узлах решетки, но это не является обязательным условием. **Кристаллическая структура** получается при «заселении» решетки одинаковыми структурными единицами, когда каждому узлу решетки соответствует асимметричный фрагмент. **Элементарная ячейка** кристалла — это воображаемый параллелепипед, из которого может быть построен весь кристалл путем операции параллельного переноса (рис. 2.1)[1]. Существуют широкие возможности выбора элементарных ячеек. В качестве примера рассмотрена двумерная структура. Обычно предпочтение отдается элементарным ячейкам, имеющим минимальный размер и наиболее высокую симметрию. Таким образом, элементарная ячейка, показанная на рис. 2.1,*а*, более предпочтительна, чем показанная на рис. 2.1,*б*. В **примитивной элементарной ячейке** узлы решетки расположены только в вершинах и нигде более.

[1] Трехмерные структуры часто трудно наглядно изобразить в двумерном пространстве на листе бумаги, но кристаллические модели помогают уяснить пространственное строение. Анимация также способствует более ясному восприятию трехмерных структур. Блестящие примеры анимации структур представлены на CD-ROM Solid State Resources, JCE: Software, University of Wisconsin, Department of Chemistry, 1101 University Ave., Madison, WI 53706-1396.



а *б*

Рис. 2.1. Двумерная структура и два варианта выбора элементарной ячейки. Весь кристалл можно получить параллельным переносом любой из этих ячеек, но вариант (*а*) предпочтительнее, так как он обладает максимальной симметрией, в то время как вариант (*б*) — нет.

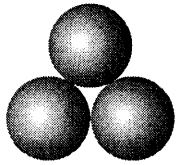
Многие металлические и ионные соединения могут быть представлены как конструкции из частиц (атомов или ионов), которые считаются в некотором приближении жесткими сферами. Если отсутствуют направленные ковалентные связи, электрически нейтральные атомы свободно располагаются в пространстве максимально плотно в соответствии с геометрическими соображениями и, следовательно, реализуется **плотноупакованная структура**, в которой объем незанятого пространства минимальный. В плотноупакованных структурах одинаковых шаров каждый шар имеет 12 соседей, т. е. геометрически максимально возможное число, при этом объем незанятого пространства равен 26%. Когда важную роль играют направленные ковалентные связи, структура не является плотноупакованной, и **координационное число** атома (КЧ) меньше 12. Притяжение и отталкивание между заряженными сферами, которые используют в качестве модели при описании ионов, также влияют на способ упаковки, но тем не менее плотнейшие упаковки часто являются хорошим начальным приближением для обсуждения строения ионных кристаллов.

Элементарная ячейка — это фрагмент кристалла, который при соединении с другими такими же фрагментами без использования операций поворота и отражения образует весь кристалл. Структура твердых тел может быть описана в терминах упаковки жестких шаров, являющихся моделями атомов или ионов. В плотнейших упаковках объем незаполненного пространства минимален.

2.2. Плотнейшие шаровые упаковки

Образование плотноупакованной структуры одинаковых шаров можно представить путем наложения друг на друга двумерных плотноупакованных слоев. Первый слой образуется при размещении шара в углублении между двумя другими соприкасающимися шарами с образованием треугольника (1). Слой далее

формируется путем продолжения этого процесса размещения сфер в углубления между уже уложенными. Полный плотноупакованный слой состоит из шаров, контактирующих с шестью ближайшими соседями в плоскости (рис. 2.2). На рисунке этот слой показан темно-серыми шарами.



1 Плотная упаковка

Второй слой (серого цвета) образуется путем размещения шаров в углублениях первого слоя. Третий слой (светло-серого цвета) может быть размещен одним из двух различных способов, что приводит к образованию одного из двух политипов, или структур, которые одинаковы в двух измерениях (в данном случае — в плоскости) и различны в третьем. Для каждого политипа[1] координационное число равно 12.

В одном политипе шары третьего слоя лежат прямо над шарами первого слоя. Это соответствует чередованию слоев ABAB... (где A обозначают слои, сформированные шарами, размещение которых в точности повторяет предыдущий слой A; то же относится и к B) и образованию структуры с гексагональной элементарной ячейкой; данный политип называется **гексагональной плотнейшей упаковкой** (ГПУ, рис. 2.3,*а*). Во втором политипе шары третьего слоя располагаются над *лунками* между шарами первого слоя. Шары второго слоя занимают лишь половину углублений между шарами первого слоя, а шары третьего слоя располагаются над оставшимися лунками. Это чередование приводит к упаковке ABCABC..., где C обозначает слой, образованный шарами, расположение которых в точности повторяет другие слои C, но не совпадает со слоями A и B. Такая упаковка соответствует кубической элементарной ячейке (рис. 2.3,*б*) и называется **кубической плотнейшей упаковкой** (КПУ), или **гранецентрированной кубической** (ГЦК) (смысл этого термина станет понятен позже).

Плотнейшая упаковка одинаковых шаров может привести к образованию различных политипов, из которых самыми распространенными являются гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки.

2.3. Пустоты в плотнейших упаковках

Рассмотренная выше модель может быть использована для описания структур более сложных, чем простые металлы, если учесть наличие в плотнейших упаковках, образованных одинаковыми шарами, двух типов **пустот**, или свободного, незанятого пространства. Незаполненное пространство в плотнейших

[1] Позже будет показано, что можно сформировать много различных политипов, здесь описаны два очень важных частных случая.

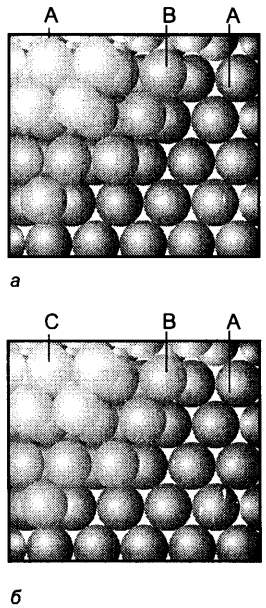


Рис. 2.2. Образование двух политипов плотнейших упаковок: *а* — третий слой повторяет первый с образованием структуры ABA; *б* — третий слой лежит над пустотами первого слоя с образованием структуры ABC. Разные буквы соответствуют разным слоям одинаковых шаров.

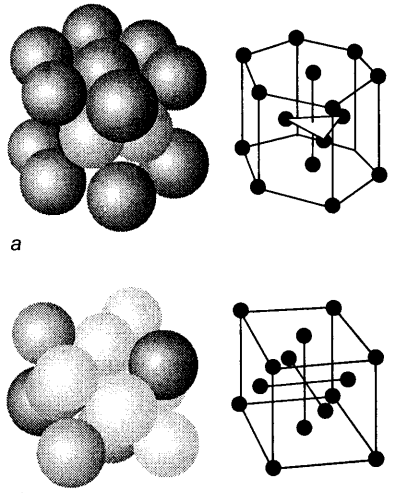


Рис. 2.3. Гексагональная (ГПУ) ячейка плотнейшей упаковки ABAB...(*а*) и кубическая (ГЦК) ячейка политипа ABCABC...(*б*). Оттенок цвета шаров соответствует обозначению слоев на рис. 2.2.

шаровых упаковках составляет 26% от полного объема структуры[1]. Эта величина получена при рассмотрении КПУ сфер радиуса r. Сторона такой ячейки равна $8^{1/2}r$, поэтому объем составляет $8^{3/2}r^3$. Элементарная ячейка включает четыре полные сферы, они занимают объем $4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$. Заполненная часть, следовательно, равна $16\pi/(8^{3/2}\cdot 3)$, или 0,74 от всего объема. Типы и расположение пустот очень важны, так как многие структуры, включая некоторые сплавы и разнообразные ионные соединения, могут рассматриваться как производные от расширенных плотнейших упаковок, в которых дополнительные атомы или ионы занимают все пустоты или часть их.

Октаэдрическая пустота находится между двумя повернутыми относительно друг друга треугольниками из шаров соседних слоев (**2**). Если N атомов образуют плотнейшую упаковку, то образуется N октаэдрических пустот. Расположение этих пустот в ГЦК структуре показано на рис. 2.4. Из рисунка видно, что эти пустоты имеют локальную октаэдрическую симметрию вследствие того, что образованы шестью близлежащими сферами, центры которых

[1] Пространство, соответствующее пустотам, не является пустым в реальных структурах, так как электронная плотность не обращается в ноль внезапно, как предполагается в модели шаров определенного диаметра.

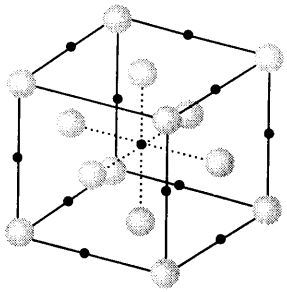


Рис. 2.4. Расположение октаэдрических пустот относительно атомов в ГЦК структуре. Пустоты называют по относительным позициям узлов решетки, расположенным вокруг них.

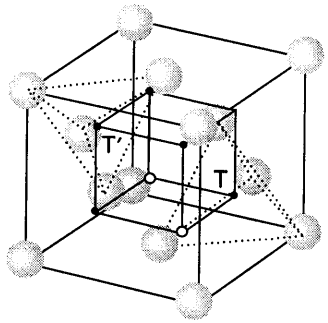
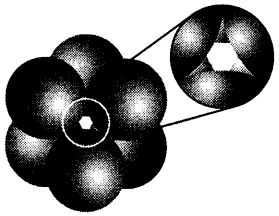
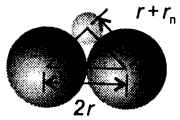


Рис. 2.5. Расположение тетраэдрических пустот относительно атомов в ГЦК структуре. Показаны два типа пустот, соответствующие разным ориентациям тетраэдров.

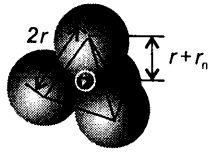
расположены в вершинах октаэдра. Если каждая сфера имеет радиус r, то, как будет показано ниже, каждая октаэдрическая пустота может быть занята шаром с радиусом не более $0,414r$.



2 Октаэдрическая пустота



3



4

Пример 2.1. ***Расчет объема октаэдрической пустоты.***

Рассчитайте максимальный радиус сферы, которая может быть помещена в октаэдрическую пустоту плотнейшей упаковки сфер радиуса r.

Ответ. Вид пустоты без верхних сфер показан на схеме (**3**). Если радиус сферы r и радиус пустоты $r_п$, то из теоремы Пифагора следует, что

$$(r + r_п)^2 + (r + r_п)^2 = (2r)^2$$

и, следовательно,

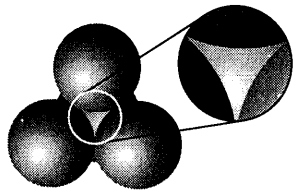
$$(r + r_п)^2 = 2r^2 \quad \text{или} \quad r + r_п = 2^{1/2}r$$

Тогда

$$r_п = (2^{1/2} - 1)r = 0,414r$$

Вопрос 2.1. Покажите, что максимальный радиус сферы, которую можно поместить в тетраэдрическую пустоту (см. ниже) $r_п = ((3/2)^{1/2} - 1)r$, при расчетах используйте схему (**4**).

Тетраэдрическая пустота T (**5**) образована плоским треугольником из соприкасающихся сфер и сферой, лежащей в углублении, которое они образуют. В любой плотнейшей упаковке различают два типа тетраэдрических пустот: в одном из них вершина тетраэдра направлена вверх (T), а в другом — вниз (T′). В плотной упаковке сфер радиуса r образуется N тетраэдрических пустот каждого типа, т. е. всего $2N$ тетраэдрических пустот, и каждая пустота может вместить сферу радиуса не более $0,225r$ (см. вопрос 2.1). Расположение тетраэдрических пустот в ГЦК структуре показано на рис. 2.5. Из рисунка видно, что каждая пустота имеет четыре соседние сферы, расположенные в вершинах тетраэдра. Сферы большего размера могут быть помещены в пустоты, если исходная структура будет менее жестко связанной.



5 Тетраэдрическая пустота

Структуры многих твердых веществ могут быть приблизительно описаны как плотнейшие упаковки атомов одного сорта, в которых октаэдрические и тетраэдрические пустоты заняты другими атомами. Октаэдрическая пустота может вместить сферу радиуса $0,414r$, а тетраэдрическая пустота любого типа — сферу радиуса $0,225r$.

СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Изучение рентгенографическими методами (дополнение 2.1) показывает, что большинство металлов обладают структурами плотнейших упаковок; данное обстоятельство отражает слабую склонность их атомов к образованию направленных ковалентных связей (табл. 2.1). Одним из следствий плотнейшей упаковки является высокая плотность многих металлов, потому что большая масса заключена в меньшем объеме. В самом деле, элементы в середине d-блока (рядом с иридием и осмием) — одни из самых плотных при нормальных условиях твердых веществ. Особенностью практически всех металлов, обладающих структурой ГПУ, является искажение идеальной плотнейшей упаковки: в боль-

Таблица 2.1. Кристаллические структуры некоторых металлов при 25°C и давлении 1 бар

Кристаллическая структура	*Элементы*
Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ, ГЦК)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Кубическая объемноцентрированная (ОЦК)	Ba, Cr, Fe, W, щелочные металлы
Кубическая примитивная (кубическая-P)	Po

шинстве случаев реальное расстояние между слоями немного меньше теоретического.

2.4. Политипия

Тип структуры (ГПУ или ГЦК), которой обладает металл, зависит от электронного строения элемента, от степени взаимодействия между атомами второго окружения и остаточного эффекта направленности связей. На самом деле, плотнейшая упаковка не обязательно относится к одному из двух обычных политипов ABAB... или ABCABC... Плотноупакованные слои могут соединяться более сложным образом, следовательно, может существовать бесконечное число упаковок.

Кобальт является примером более сложной политипии. Выше 500°C он обладает структурой ГЦК, но претерпевает фазовый переход при охлаждении. Полученная в результате структура состоит из соединенных случайным образом (ABACBABABC...) плотноупакованных слоев. В ряде образцов кобальта (а также SiC) политипия не является случайной, так как последовательность повторяется через несколько сотен слоев. Это явление трудно объяснить с точки зрения валентных сил. Длиннопериодное повторение может быть следствием спирального роста кристалла, которому требуется совершить несколько сотен оборотов спирали, до того как последовательность повторится.

В плотноупакованных структурах иногда наблюдается сложная политипия.

2.5. Структуры, не являющиеся плотнейшими упаковками

Не все металлы обладают структурой плотнейших упаковок, существуют другие способы упаковки, использующие пространство почти так же эффективно. Даже металлы с плотнейшей упаковкой атомов могут претерпевать фазовые переходы к менее плотно упакованным структурам при нагревании, когда амплитуда тепловых колебаний атомов увеличивается.

Одна из распространенных структур — **кубическая объемноцентрированная структура** (кубическая-I, или ОЦК), в которой сферы занимают вершины и центр куба (рис. 2.6). Атомы металлов с такой структурой имеют координационное число 8. Хотя ОЦК структура является менее плотно упакованной, чем КПУ и ГПУ структуры (для которых координационное число равно 12), различие не так велико, так как центральный атом имеет еще шесть соседей второй координационной сферы, удаленных всего на 15% дальше, чем ближайшие соседи. Эта упаковка имеет 32% незаполненного пространства в отличие от 26% для плотнейших упаковок.

Наименее часто встречается среди металлов **примитивная кубическая** (кубическая-P) структура, в которой сферы находятся только в вершинах куба (рис. 2.7). Координационное число для кубической-P структуры равно 6. Одна из форм полония (α-Po) — единственный пример такой структуры среди элементов при нормальных условиях. Твердая ртуть имеет весьма похожую структуру: она получается из простой кубической кладки путем растягивания куба вдоль одной из его объемных диагоналей. Хотя висмут при нормальных

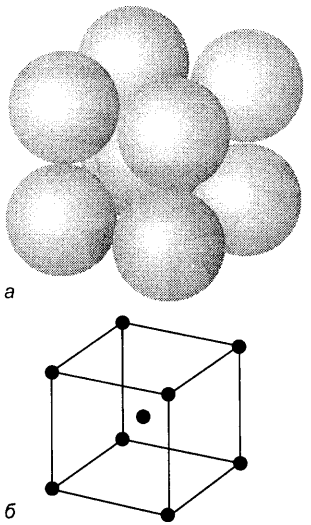


Рис. 2.6. Кубическая объемноцентрированная ячейка (ОЦК) (*а*) и ее решетка (*б*).

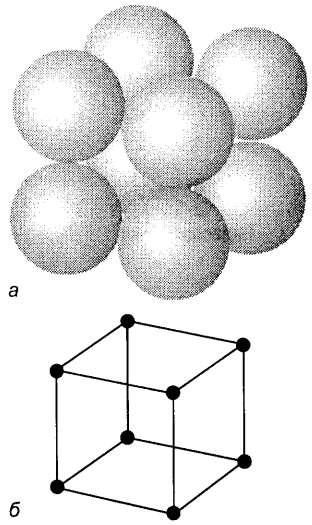


Рис. 2.7. Кубическая примитивная ячейка (*а*) и ее решетка (*б*).

условиях имеет слоистую структуру, при повышении давления она переходит в кубическую примитивную, а затем в ОЦК.

Структуры металлов, более сложные, чем описанные выше, часто могут быть представлены как варианты искажения простых структур. Цинк и кадмий, например, имеют почти ГПУ, но плотноупакованные слои атомов разделены немного большим расстоянием, чем в идеальной ГПУ. Это различие позволяет сделать предположение о более сильном взаимодействии между атомами в плоскости: оно сближает атомы в слое, тем самым как бы выдавливая атомы соседних слоев.

Самая распространенная структура, не относящаяся к плотнейшим упаковкам, — кубическая объемноцентрированная; кубическая примитивная структура встречается чрезвычайно редко. Структуры металлов, более сложные, чем описанные выше, часто могут быть представлены как варианты искажения простых структур.

Дополнение 2.1. *Рентгеноструктурный анализ*

Рентгеноструктурный анализ — самый распространенный и наиболее достоверный метод для точного определения позиций атомов в молекулах и твердых телах. Рентгеноструктурные исследования в неорганической химии играют значительно более важную роль, чем в органической химии, так как неорганические молекулы и твердые тела структурно более разнообразны. Для органических молекул можно сделать некоторые предположения о строении, исходя из данных спектроскопии, но для прецизионного исследования новых неорганических соединений спектроскопия мало пригодна. Кроме того, связи в

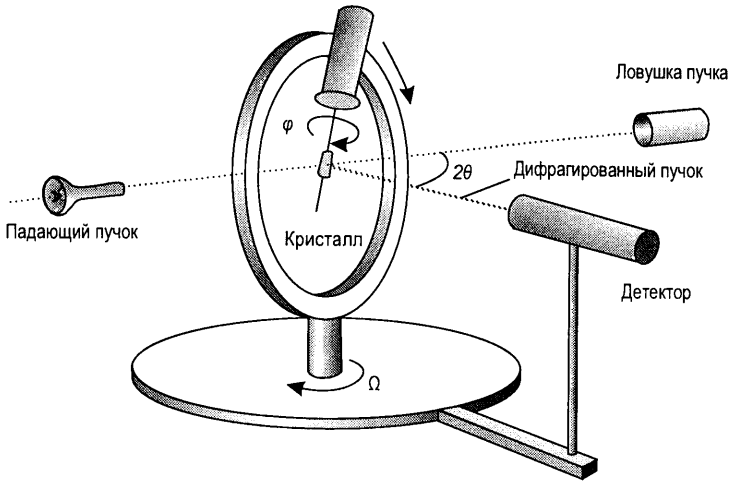


Рис. Д2.1. Схема рентгеновского дифрактометра.

неорганических молекулах варьируются значительно сильнее, чем в органических, поэтому химики-неорганики, делая вывод о природе связей, полагаются во многом на информацию о длине связи и валентном угле.

Обычный монокристальный рентгеновский дифрактометр (рис. Д2.1) состоит из источника рентгеновского излучения с фиксированной длиной волны, держателя для монокристалла исследуемого вещества и детектора. Положение детектора и кристалла, который обычно имеет достаточно малые размеры (сторона $\sim 0,2$ мм), контролируется компьютером. При определенной ориентации кристалла относительно рентгеновского пучка рентгеновские лучи дифрагируют под определенным углом, и интенсивность сигнала измеряется детектором, когда он находится в положении, соответствующем направлению дифрагированного пучка. Под контролем компьютера детектор сканирует все отражения (рефлексы), их интенсивность регистрируется и запоминается. Обычно необходимо собрать данные о положении и интенсивности более 1000 рефлексов, чтобы получить около десяти наблюдаемых рефлексов на каждый определяемый структурный параметр (положения атомов и тепловые параметры, определяющие область пространства, в которой движется атом в процессе тепловых колебаний, — так называемые эллипсоиды тепловых колебаний). Пробная модель структуры может быть выбрана или с помощью программ «прямых методов», или сочетанием дифракционных данных с представлениями о том, какие упаковки атомов физически допустимы. Эта структурная модель уточняется путем систематических сдвигов положений атомов до удовлетворительного согласия между наблюдаемыми и расчетными интенсивностями рефлексов.

Рис. Д2.2. демонстрирует типичный пример графического представления результатов рентгеноструктурного анализа. На таких диаграммах указывают длины связей и валентные углы, характеризующие молекулу в твердом теле. Кроме того, атомы обозначены эллипсоидами, которые соответствуют направлению и амплитуде тепловых колебаний атомов. Поскольку изменение валентного угла обычно требует значительно меньших энергетических затрат, чем изменение длины связи, то эллипсоиды тепловых колебаний, как правило, вытянуты в направлении, перпендикулярном связи, что хорошо заметно для атомов N лигандов CN^- на рисунке.

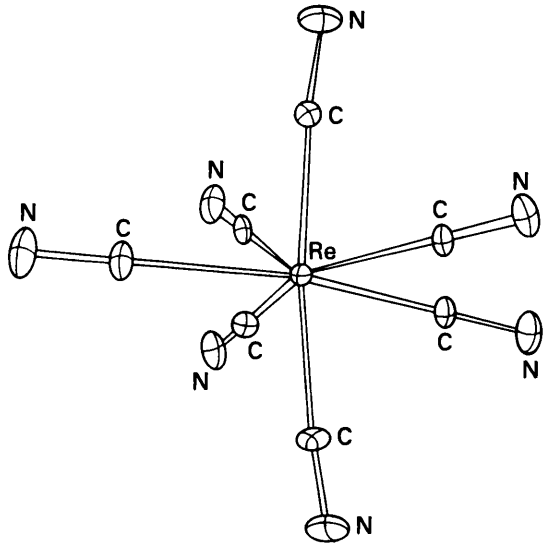


Рис. Д2.2. Строение иона $[Re(CN)_7]^{4-}$ в $K_4[Re(CN)_7] \cdot 2H_2O$ по данным рентгеноструктурного анализа.

Рекомендуемая литература

Stout G. H., Jensen L. H., X-ray structure determination: a practical guide. Wiley, New York, 1989.

Молекулярные структуры. Прецезионные методы исследования / Под ред. А. Доменикано, И. Харгиттаи. Пер. с англ. — М.: Мир, 1997.

2.6. Полиморфизм металлов

Слабая направленность связей, которые образуют атомы металлов, объясняет широкое распространение **полиморфизма**, т. е. способности образовывать различные кристаллические формы при различных условиях (давление и температура). Железо, например, испытывает несколько твердофазных переходов, когда его нагревают, и атомы образуют различные упаковки. Как правило (но не всегда), наиболее плотно упакованные фазы термодинамически более устойчивы при низких температурах, а менее плотные структуры — при высоких температурах.

Полиморфные формы металлов обычно (но не всегда по порядку) обозначаются α, β, γ, ... по мере повышения температуры. Некоторые металлы воз-

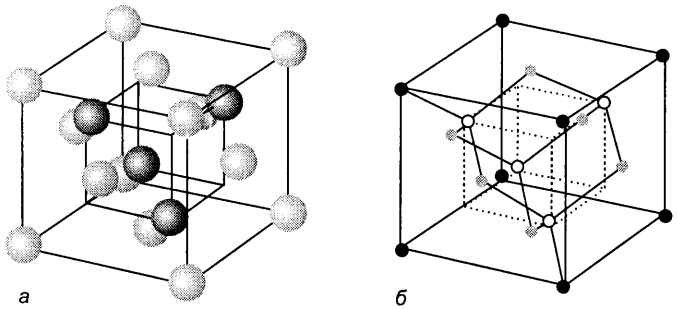


Рис. 2.8. Структура α-Sn (два способа изображения). Отметим ее близость ГЦК структуре, представленной на рис. 2.5, с дополнительными атомами олова в половине тетраэдрических пустот. Такая же структура у алмаза, кремния и германия.

вращаются к своим низкотемпературным формам при более высокой температуре. Железо, например, имеет следующие полиморфные модификации: α-Fe, которое обладает ОЦК ячейкой, существует при температуре до 906°C, γ-Fe, имеющее ГЦК ячейку, существует до 1401°C, затем α-Fe появляется снова и существует до точки плавления при 1530°C. β-Fe, которое кристаллизуется в ГПУ, образуется при высоком давлении. Вещество обычно существует в более плотной модификации при высоком давлении, потому что энергия Гиббса фазы с меньшим молярным объемом (с высокой плотностью) повышается медленнее с увеличением давления, чем фазы с высоким молярным объемом[1]. Следовательно, при достаточно высоких давлениях энергия Гиббса более плотной фазы будет ниже, чем менее плотной фазы, и переход в более плотную модификацию происходит самопроизвольно.

При комнатной температуре олово существует в виде белого олова (β-Sn); при температуре 14,2°C оно переходит в серое олово (α-Sn), но превращение идет с заметной скоростью только после достаточно долгого выдерживания при значительно более низкой температуре. Серое олово имеет алмазоподобную решетку (рис. 2.8). Структура белого олова весьма необычна. Каждый атом в ней имеет четырех ближайших соседей, находящихся на расстоянии, немного большем, чем в сером олове, как и следовало ожидать для высокотемпературной модификации. Однако белое олово заметно плотнее (7,31 г/см^3 по сравнению с 5,75 г/см^3 для серого олова). Объясняется это тем, что в белом олове атомы второй координационной сферы расположены на более близком расстоянии, чем в сером олове, поэтому в целом расположение атомов более компактно. Следующим интересным фактом, который показывает, что структура может влиять на химические свойства, является то, что при растворении олова в концентрированной соляной кислоте белое олово образует раствор хлорида олова(II), а серое олово — хлорида олова(IV).

[1] Этот вывод следует из термодинамического соотношения $\mathrm{d}G_m = V_m \mathrm{d}p$, которое показывает, что молярная энергия Гиббса G_m сильнее зависит от давления, если молярный объем V_m больше.

ОЦК структуру обычно образуют при высокой температуре металлы, которые при низких температурах образуют плотнейшие упаковки, потому что увеличение амплитуды тепловых колебаний в высокотемпературных формах требует менее плотных структур. Для многих металлов (например, кальция, титана и марганца) температура фазового перехода выше комнатной; а для других (например, лития и натрия) — ниже. Эмпирически обосновано, что ОЦК структура предпочтительнее для атомов с меньшим количеством валентных электронов. В свете этого можно предположить, что необходима большая электронная плотность, чтобы собрать катионы в плотнейшую упаковку, а щелочные металлы имеют недостаточное для этого количество электронов.

Полиморфизм — очевидное следствие слабой направленности металлических связей. ОЦК структура при высоких температурах обычна для металлов, обладающих более плотными структурами при низких температурах, так как увеличение амплитуды атомных колебаний приводит к менее плотным структурам.

2.7. Атомные радиусы металлов

Простое определение атомного радиуса металла как половины расстояния между центрами соседних атомов в твердом состоянии дано в разд. 1.8. Однако было найдено, что это расстояние в общем увеличивается при увеличении координационного числа. Например, одинаковые атомы в решетках с различными координационными числами могут иметь разные атомные радиусы, и атом элемента с координацирнным числом 12 будет больше, чем атом того же элемента в координационном окружении 8 соседей. Детальное исследование межатомных расстояний в большом наборе полиморфных форм элементов и сплавов позволило В. Гольдшмидту сделать вывод о средних значениях атомных радиусов в зависимости от координационного числа (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Изменение радиусов в зависимости от координационного числа

Координационное число	*Относительный радиус*
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

При анализе закономерностей в свойствах элементов желательно рассматривать их в одинаковых условиях, чтобы сравнивать *собственные* характеристики их атомов, а не влияние окружения. Как правило, рассматривают атомы в плотнейшей упаковке (КЧ 12). Так, эмпирический радиус атома Na равен 1,85 Å, но это для структуры с КЧ 8; чтобы привести его к КЧ 12, надо умножить это значение на $1/0,97 = 1,03$, получается 1,91 Å, т. е. радиус, который имели бы атомы Na в плотнейшей упаковке.

Именно радиусы элементов по Гольдшмидту были указаны в табл. 1.5 как «металлические радиусы» и использовались при обсуждении периодичности изменения величины атомных радиусов (разд. 1.8). Основные выводы из этого обсуждения следующие:

- Атомные радиусы, как правило, увеличиваются вниз по группе.
- Атомные радиусы, как правило, уменьшаются слева направо по периодам.

Как упоминалось в разд. 1.8, атомные радиусы в шестом периоде испытывают воздействие лантанидного сжатия, так как атомные радиусы элементов, следующих за рядом лантанидов, меньше тех величин, которые дает простая экстраполяция значений атомных радиусов элементов предыдущих периодов. Ранее отмечалось, что это сжатие может быть связано со слабой экранирующей способностью f-электронов. Подобное сжатие встречается в каждом периоде среди d-элементов.

Поправка Гольдшмидта переводит атомные радиусы в величины, которые они имели бы в плотнейшей упаковке. Как правило, атомные радиусы увеличиваются вниз по группе и уменьшаются слева направо по периоду.

2.8. Сплавы

Сплавы — это однородные системы, приготовленные путем смешивания расплавленных металлов с последующим охлаждением полученной смеси. Сплавы могут быть гомогенными твердыми растворами, в которых атомы одного металла распределяются среди атомов другого, или соединениями определенного состава и внутренней структуры.

Твердые растворы подразделяют на **твердые растворы внедрения** и **твердые растворы замещения**. При образовании твердых растворов замещения атомы растворенного металла замещают в некоторых позициях атомы металла-растворителя (рис. 2.9, *а*). В твердых растворах внедрения атомы растворенного металла занимают междоузлия (пустоты) в решетке атомов металла-растворителя (рис. 2.9, *б*). Однако это деление не является универсальным, потому что внедренные в междоузлия атомы часто могут располагаться

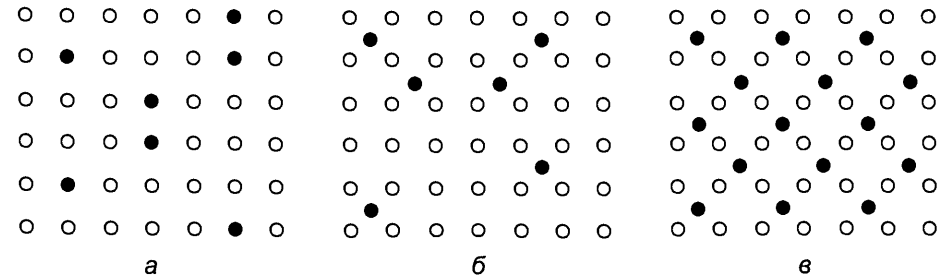


Рис. 2.9. Сплавы замещения (*а*) и внедрения (*б*). В некоторых случаях твердый раствор внедрения может рассматриваться как продукт замещения части атомов в другой структуре (*в*).

упорядоченно (рис. 2.9, *в*), и, следовательно, полученный твердый раствор может рассматриваться как продукт замещения части атомов в другой структуре. Лучше считать, что твердый раствор — это новое соединение, и связь его структуры со структурой исходного металла носит случайный характер. Типичными примерами сплавов являются латунь (40% цинка в меди), бронза (раствор другого металла (не цинка или никеля) в меди; литейная бронза, например, содержит 10% олова и 5% свинца) и нержавеющая сталь (более 12% хрома в железе).

а) Твердые растворы замещения

Твердые растворы замещения обычно образуются при соблюдении трех условий:

1. Атомные радиусы элементов отличаются между собой не более чем на 15%.
2. Кристаллические структуры чистых металлов одинаковы; это свидетельствует о том, что направленные взаимодействия между атомами двух типов совместимы.
3. Электроположительный характер обоих компонентов близок, в противном случае будет более вероятным образование соединения.

Так, хотя натрий и калий химически очень похожи и имеют ОЦК структуру, атомный радиус натрия (1,91 Å) на 19% меньше, чем атомный радиус калия (2,35 Å), и два металла не образуют твердый раствор. С другой стороны, медь и никель, два соседних элемента из d-блока, близкие по электроположительному характеру, имеют аналогичную кристаллическую структуру (ГЦК) и близкие значения атомных радиусов (Ni 1,25 Å, Cu 1,28 Å, разница составляет всего 2,3%) и образуют непрерывный ряд твердых растворов, простирающийся от чистого никеля до чистой меди. Цинк, другой сосед меди по четвертому периоду, также имеет близкое значение атомного радиуса (1,37 Å, т. е. на 7% больше), но структура цинка — ГПУ, а не ГЦК. В этом случае металлы частично смешиваются и образуют твердый раствор в ограниченном интервале концентраций.

Твердые растворы замещения образуются, если выполняются сформулированные выше условия.

б) Твердые растворы внедрения неметаллов

Твердые растворы внедрения образуются с неметаллами (например, бором и углеродом), атомы которых достаточно малы, чтобы занять междоузлие в структуре растворителя. Маленькие атомы проникают в решетку хозяина с сохранением исходной структуры металла. При этом или выполняется простое соотношение между числом атомов металла и внедренными атомами (как в Fe_3C), или маленькие атомы распределяются беспорядочно по возможным пустотам в структуре металла. В первом случае образуется истинное химическое соединение, а во втором — твердый раствор.

Анализ размеров атомов помогает решить вопрос, вероятно ли образование твердого раствора. Так, самые большие внедренные атомы, которые могут

проникать в плотнейшую упаковку без ее искажения, должны соответствовать по размеру октаэдрической пустоте, которая имеет радиус $0,414r$ (если структура описывается упаковкой жестких шаров). Для того чтобы атомы H, B, C и N (как несжимаемые сферы) могли внедриться в структуру, не разрушая ее, радиусы атомов металла-хозяина должны быть не меньше 0,90 Å, 1,95 Å, 1,88 Å и 1,80 Å соответственно. Тот факт, что металлы четвертого периода, соседние с никелем (атомные радиусы которых около 1,3 Å), образуют широкие области твердых растворов внедрения с бором, углеродом и азотом, свидетельствует о наличии специфического связывания между атомами металла-хозяина и внедренными атомами. Данное наблюдение, как и учет разницы в электроотрицательности, приводит к выводу, что эти вещества лучше рассматривать как химические соединения неметаллов, и они обсуждаются в качестве таковых во второй части книги.

Твердые растворы внедрения образуются с неметаллами, атомы которых достаточно малы, чтобы занять междоузлие в структуре исходного металла.

в) Интерметаллиды

Помимо твердых растворов внедрения металлов и неметаллов, где геометрические критерии согласуются с интуитивными предположениями, существует класс твердых растворов, образуемых двумя металлами, которые лучше рассматривать как истинные соединения, несмотря на близкую электроотрицательность обоих металлов. Например, при охлаждении некоторых жидких смесей металлов образуются фазы с определенной структурой, которая не имеет ничего общего со структурами исходных металлов. Эти фазы называют **интерметаллидами**. К ним принадлежат β-латунь (CuZn) и соединения составов $MgZn_2$, Cu_3Au и Na_5Zn_{21}. Подобные химические формулы выражают *предельные* составы на границе фазовых диаграмм и не являются примерами типичных химических соединений элементов.

Интерметаллиды — это соединения, образованные двумя металлами.

ИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ионные соединения, например хлорид натрия и нитрат калия, обычно узнают по их хрупкости, которая возникает из-за того, что электроны, освободившиеся после образования катиона, перескакивают к соседнему появляющемуся аниону, а не образуют подвижный электронный газ. Они, как правило, имеют умеренно высокие температуры плавления, и многие растворимы в полярных растворителях, особенно в воде. Однако существуют и исключения: например, фторид кальция CaF_2 — высокоплавкое ионное соединение, но нерастворимо в воде. Нитрат аммония NH_4NO_3 — ионное соединение, но плавится при температуре 170°C (и чрезвычайно неустойчиво). Существование таких аномалий, как MgO и NH_4NO_3, делает необходимым уточнение основного определения ионных соединений.

Из данных рентгенографии для ионных соединений можно сделать вывод, что координационные числа в ионных кристаллических структурах обычно низки. Эти невысокие значения находятся в соответствии с низкой плотностью ионных соединений. Однако, хотя координационное число позволяет отличить металлические связи от ионных, оно не позволяет провести различие между ионными и ковалентными соединениями: ковалентные твердые тела также имеют низкие координационные числа (в структуре алмаза, например, КЧ равно 4), поэтому необходим более фундаментальный критерий.

Определение твердого тела как ионного основано на сравнении его свойств со свойствами, вытекающими из **ионной модели**, которая рассматривает твердое тело в виде совокупности противоположно заряженных сфер, связанных электростатическим притяжением (вместе с отталкиванием между завершенными электронными оболочками ионов, находящихся в контакте). Если термодинамические свойства твердого тела, рассчитанные из этой модели, согласуются с экспериментальными, то данное твердое тело можно считать ионным. Однако следует отметить, что известно много примеров случайного совпадения с ионной моделью, поэтому только из численного согласия нельзя сделать вывод о ионном характере связей.

Как и при описании металлов, удобно начать с описания ионных соединений в терминах плотнейших упаковок, но теперь сферы имеют различные радиусы и противоположно заряжены. Позже будет показано, как можно объяснить структуры в терминах энергии образования кристаллической решетки. Структуры, которые будут описаны, были исследованы рентгенографическими методами, и явились первыми неорганическими соединениями, изученными этим способом.

Ионная модель определяет твердое тело как совокупность противоположно заряженных сфер, которые связаны электростатическими силами. Если термодинамические свойства твердого тела, рассчитанные по этой модели, согласуются с экспериментальными, то данное твердое тело можно считать ионным.

2.9. Основные структурные типы ионных соединений

Ионные соединения, описанные в этой главе, являются структурными прототипами множества твердых тел. Например, структура каменной соли, получившая свое имя от минерала NaCl, характерна для большого числа других твердых тел (табл. 2.3). Многие структуры могут рассматриваться как производные от упаковок, в которых анионы (иногда катионы) образуют ГЦК или ГПУ, а противоионы (ионы с противоположным зарядом) занимают октаэдрические и тетраэдрические пустоты в решетке. Для дальнейшего обсуждения полезно вернуться к рис. 2.4 и 2.5 и посмотреть, как в описанных упаковках образуются пустоты. Плотноупакованные слои обычно немного расширяются, чтобы включить в пустоты противоионы, но часто расширение лишь незначительно нарушает анионную упаковку. Следовательно, плотнейшие упаковки

Таблица 2.3. Распределение соединений по структурным типам

Кристаллическая структура	*Примеры соединений*[а)]
Антифлюорит	K_2O, K_2S, Li_2O, Na_2O, Na_2Se, Na_2S
Хлорид цезия	**CsCl**, CaS, TlSb, CsCN, CuZn
Флюорит	**CaF_2**, UO_2, $BaCl_2$, HgF_2, PbO_2
Арсенид никеля	**NiAs**, NiS, FeS, PtSn, CoS
Перовскит	**$CaTiO_3$**, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
Каменная соль	**NaCl**, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Рутил	**TiO_2**, MnO_2, SnO_2, WO_2, MgF_2, NiF_2
Сфалерит (цинковая обманка)	**ZnS**, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Вюртцит	**ZnS**, ZnO, BeO, MnS, AgI[б)], AlN, SiC, NH_4F

[а)] Вещество, выделенное шрифтом, дало имя структурному типу.
[б)] Иодид серебра также имеет структуру сфалерита, но эта форма метастабильна.

являются хорошим начальным приближением для обсуждения структур ионных соединений.

а) Структура каменной соли

Структура каменной соли основана на ГЦК упаковке больших анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты (рис. 2.10). С другой стороны, ее можно представить как структуру, в которой анионы занимают все октаэдрические пустоты в ГЦК упаковке катионов. Как видно из рисунка, каждый ион окружен шестью противоионами, расположенными в вершинах октаэдра. Координационное число ионов каждого типа равно 6, и структура, как говорят, имеет **(6,6)-координацию**. В этой записи первое число обозначает координационное число катионов, а второе — координационное число анионов.

Для более наглядного представления локального окружения ионов в структуре каменной соли следует обратить внимание, что шесть ближайших соседей центрального иона в ячейке (как показано на рис. 2.10) лежат в центрах граней куба и образуют октаэдр вокруг центрального иона. Все шесть соседей имеют заряд, противоположный заряду центрального иона. 12 ионов, образующие вторую координационную сферу и находящиеся на большем расстоянии, занимают середины ребер элементарной ячейки и имеют заряд, одинаковый с зарядом центрального иона. 8 ионов третьей координационной сферы расположены в вершинах ячейки и имеют заряд, противоположный заряду центрального иона.

Чтобы определить число ионов каждого типа, входящих в элементарную ячейку, нужно иметь в виду, что все ионы, не находящиеся полностью внутри ячейки, принадлежат не только данной ячейке, но и соседним, граничащим с ней:

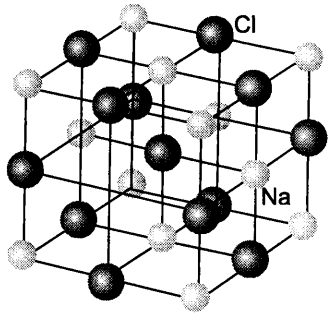


Рис. 2.10. Структура каменной соли. Обратите внимание на сходство с ГЦК структурой на рис. 2.4 с анионами в каждой октаэдрической пустоте. С другой стороны, можно рассматривать ГЦК упаковку анионов с катионами в каждой октаэдрической пустоте.

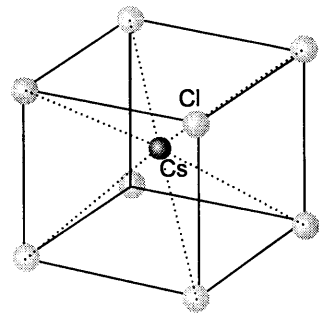


Рис. 2.11. Структура хлорида цезия. Заметим, что ионы в вершинах, которые принадлежат восьми ячейкам, окружены восемью ближайшими соседями. Катионы занимают кубические пустоты.

1. Ион в *центре* элементарной ячейки принадлежит только ей, и его вклад равен 1.
2. Ион на *грани* принадлежит двум элементарным ячейкам, и его вклад в интересующую нас ячейку равен 1/2.
3. Ион на *ребре* принадлежит четырем ячейкам, и его вклад, следовательно, равен 1/4.
4. Ион в *вершине* принадлежит восьми ячейкам, которые сходятся в этой вершине, и его вклад равен 1/8.

В элементарной ячейке, показанной на рис. 2.10, четыре иона Na^+ и четыре иона Cl^-. Следовательно, каждая элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы NaCl.

Структура каменной соли состоит из ГЦК упаковки анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты (и наоборот).

б) Структура хлорида цезия

Структура хлорида цезия (рис. 2.11) намного менее распространенная, чем структура каменной соли. В ней кристаллизуются CsCl, CsBr и CsI, а также некоторые другие соединения, образованные ионами с близкими радиусами (например, NH_4Cl) (см. табл. 2.3). Хлорид цезия имеет кубическую элементарную ячейку, в которой каждая вершина занята анионом, а катионы занимают кубические пустоты в центре ячеек (и наоборот). Координационное число ионов каждого типа равно 8. Их радиусы настолько близки, что данная энергетически очень выгодная структура (8,8) реализуется и с другими противоионами, близкими к рассматриваемым ионам.

Хлорид цезия имеет кубическую элементарную ячейку, в которой каждая вершина занята анионом, а катионы располагаются в центре куба (и наоборот).

в) Структура сфалерита

Структура сфалерита (рис. 2.12), которая известна также под названием структуры цинковой обманки, получила название от минерала ZnS. Она основана на расширенной ГЦК решетке анионов, где катионы занимают один тип тетраэдрических пустот. Каждый ион окружен четырьмя соседями, поэтому структура имеет (4,4)-координацию.

Структура сфалерита представляет собой расширенную ГЦК решетку анионов, в которой катионы занимают один тип тетраэдрических пустот.

Пример 2.2. ***Расчет числа ионов в элементарной ячейке.***
Сколько ионов содержит ячейка сфалерита, показанная на рис. 2.12?

Ответ. Ион в центре ячейки принадлежит только ей, и его вклад равен 1. Ион на грани принадлежит двум элементарным ячейкам, и его вклад равен 1/2. Ион на ребре принадлежит четырем элементарным ячейкам, и его вклад равен 1/4. Ион в вершине принадлежит восьми ячейкам, и его вклад равен 1/8. Таким образом, в структуре сфалерита:

Положение	Число катионов	Число анионов	Вклад
Центр (1)	4	0	4
Грань (1/2)	0	6	3
Ребро (1/4)	0	0	0
Вершина (1/8)	0	8	1
Итого:	4	4	8

Заметим, что в элементарной ячейке содержится четыре катиона и четыре аниона. Соотношение катионов и анионов соответствует химической формуле ZnS.

Вопрос 2.2. Рассчитайте число ионов в элементарной ячейке хлорида цезия, показанной на рис. 2.11.

г) Структуры флюорита и антифлюорита

Структура флюорита получила свое название от минерала флюорита CaF_2. В этом минерале катионы Ca^{2+} образуют расширенную ГЦК решетку, в которой анионы F^- занимают оба типа тетраэдрических пустот (рис. 2.13)[1]. **Структура антифлюорита** — это обратная по отношению к флюориту решетка, в которой анионы и катионы меняются местами. Последняя структура характерна для оксидов некоторых щелочных металлов, например K_2O. В ней катионы, которых в два раза больше, чем анионов, занимают все тетраэдрические пустоты в ГЦК решетке анионов[2].

В структуре флюорита анионы в своих тетраэдрических позициях имеют четыре ближайших соседа. Катионы имеют кубическое окружение из восьми анионов. С другой точки зрения, можно представить кубическую примитивную решетку анионов, в которой катионы занимают половину кубических пустот. Заметим, что эта структура имеет сходство со структурой хлорида цезия, в которой заняты все кубические пустоты. Независимо от точки зрения структура имеет (8,4)-координацию, которая согласуется с тем, что анионов в два раза больше, чем катионов. Координация в антифлюорите обратная, а именно (4,8).

В структуре флюорита катионы занимают половину кубических пустот в кубической примитивной решетке анионов. С другой стороны, анионы занимают все тетраэдрические пустоты в расширенной ГЦК решетке катионов. В структуре антифлюорита анионы и катионы меняются местами.

[1] Флюорит назван так потому, что он плавится и улетучивается при нагревании минералогической паяльной горелкой, поэтому его можно отличить от драгоценных камней.

[2] Напомним, что решетка, образованная N атомами, содержит $2N$ тетраэдрических пустот.

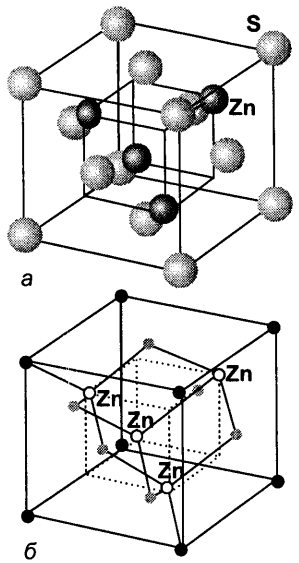


Рис. 2.12. Структура сфалерита (цинковой обманки) (два способа изображения). Заметим ее сходство с ГЦК структурой на рис. 2.5, в которой половина тетраэдрических пустот занята катионами Zn^{2+}.

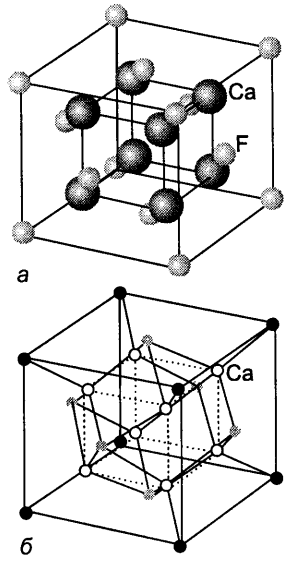


Рис. 2.13. Структура флюорита (два способа изображения). Структура имеет ГЦК упаковку катионов, в которой анионы занимают все тетраэдрические пустоты. С другой стороны, эту структуру можно рассматривать как примитивную кубическую решетку анионов, в которой половина кубических пустот занята катионами.

д) Структура вюртцита

Структура вюртцита (рис. 2.14) получила название от другой полиморфной модификации сульфида цинка. Она отличается от структуры сфалерита, которая основана на ГЦК решетке, тем, что является производной от расширенной гексагональной упаковки, но так же, как и в сфалерите, катионы занимают всего один тип тетраэдрических пустот. Структура вюртцита, которая имеет (4,4)-координацию, характерна для ZnO, AgI и одной из полиморфных модификаций SiC, а также для некоторых других соединений (табл. 2.3). Локальная

симметрия ближайшего окружения для катионов и анионов одинакова в сфалерите и в вюртците, но вторая координационная сфера отличается.

Структура вюртцита является производной от расширенной гексагональной плотнейшей упаковки анионов, в которой катионы занимают один тип тетраэдрических пустот.

е) Структура арсенида никеля

Структура арсенида никеля NiAs (рис. 2.15) также основана на расширенной искаженной ГПУ анионов, в которой атомы Ni занимают октаэдрические пустоты, а атомы As находятся в центрах тригональных призм из атомов никеля. В этом структурном типе кристаллизуются NiS, FeS, а также некоторые другие сульфиды. Структура арсенида никеля типична для соединений MX, которые содержат поляризуемые катионы и поляризуемые анионы, что позволяет сделать предположение о преимущественно ковалентном характере связей в этих соединениях. Следует отметить, однако, что нет соединений, кристаллизующихся в этом структурном типе, в которых анионы реально образуют идеальную ГПУ, потому что слои сближены в результате взаимодействия металл–металл.

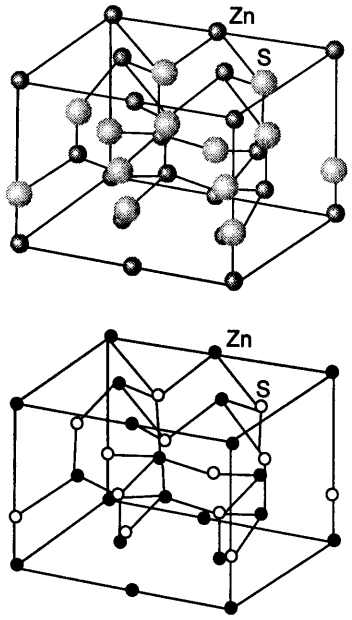


Рис. 2.14. Структура вюртцита, которая является производной от ГПУ (рис. 2.3,*а*).

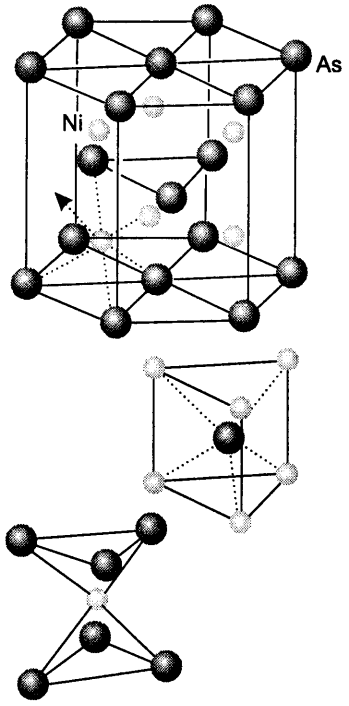


Рис. 2.15. Структура арсенида никеля, производная от ГПУ (рис. 2.3,*а*). Следует отметить призматическую и тригонально-антипризматическую локальную координацию атомов As и Ni соответственно.

Структура арсенида никеля основана на расширенной искаженной ГПУ анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты.

ж) Структура рутила

Структура рутила (рис. 2.16) получила свое название от рутила — минерала оксида титана(IV) TiO_2. Это также пример ГПУ анионов, но катионы занимают только половину октаэдрических пустот. Такая упаковка отражает стремление атомов титана к октаэдрическому окружению. Каждый атом Ti окружен шестью атомами кислорода O, а каждый атом кислорода — тремя атомами титана, следовательно, структура рутила имеет (6,3)-координацию. В структуре рутила кристаллизуются основная руда олова, касситерит SnO_2, а также ряд фторидов (табл. 2.3).

Структура рутила состоит из ГПУ анионов, в которой катионы занимают половину октаэдрических пустот.

з) Структура перовскита

Минерал перовскит $CaTiO_3$ обладает структурой, которая является прототипом структур многих соединений состава ABX_3 (см. табл. 2.3), особенно оксидов. Идеальная **структура перовскита** (рис. 2.17) — кубическая с атомами A, окруженными 12 атомами X, и атомами B, окруженными 6 атомами X. Сумма зарядов катионов A и B должна быть равна 6, что может достигаться несколькими способами (среди них $A^{2+}B^{4+}$ и $A^{3+}B^{3+}$), включая возможность образования смешанных оксидов формулы $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$, например $La(Ni_{0,5}Ir_{0,5})O_3$. Структура перовскита характерна для материалов, обладающих интересными электрическими свойствами: пьезоэлектриков, ферроэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников (см. гл. 18).

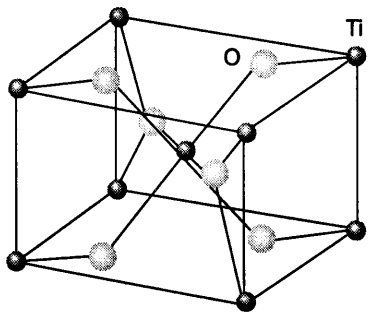


Рис. 2.16. Структура рутила, одной из полиморфных модификаций TiO_2.

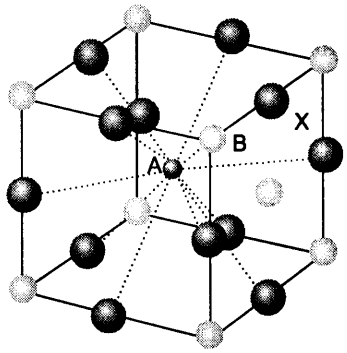


Рис. 2.17. Структура перовскита ABX_3, минерала $CaTiO_3$.

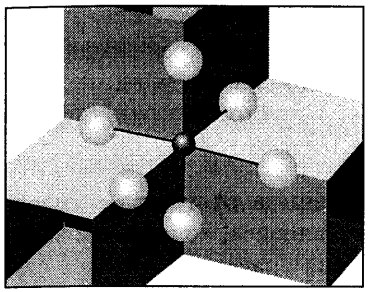


Рис. 2.18. Локальное координационное окружение атома титана в перовските.

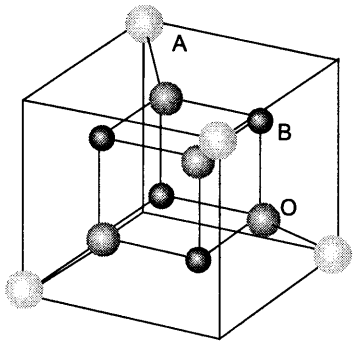


Рис. 2.19. Структура шпинели AB_2O_4 состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-}, в которой катионы A занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы B — половину октаэдрических пустот.

Структура перовскита (ABX_3) — кубическая с атомами A, окруженными 12 атомами X, и атомами B, окруженными 6 атомами X.

Пример 2.3. ***Интерпретация структуры прототипа.***
Каково координационное число атома Ti в перовските?

Ответ. Необходимо представить восемь ячеек (рис. 2.17), имеющих общую вершину — атом Ti, принадлежащий им всем. Локальный фрагмент структуры показан на рис. 2.18. Видно, что шесть атомов кислорода окружают центральный атом титана, поэтому координационное число атома титана в перовските равно 6.

Вопрос 2.3. Каково координационное число атома титана в рутиле?

и) Шпинели

Формула минерала шпинели — $MgAl_2O_4$, в общем случае шпинели имеют формулу AB_2O_4. **Структура шпинели** состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-}, в которой катионы A занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы B — половину октаэдрических пустот (рис. 2.19). Формулу шпинели иногда записывают как $A[B_2]O_4$, в квадратные скобки заключены катионы, имеющие октаэдрическую координацию. В структурном типе шпинели кристаллизуются некоторые простые оксиды элементов *d*-блока, например Fe_3O_4, Co_3O_4 и Mn_3O_4. Заметим, что в этих соединениях катионы A и B — это один и тот же элемент. Существует также **обращенная шпинель**, в которой распределение катионов соответствует формуле $B[AB]O_4$. Шпинель и обращенная шпинель обсуждаются в разд. 18.18.

Структура шпинели AB_2O_4 состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-}, в которой катионы A занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы B — половину октаэдрических пустот.

2.10. Некоторые закономерности в строении ионных кристаллов

Термодинамические свойства твердых ионных тел могут быть достаточно просто описаны в рамках ионной модели. Однако модель твердого тела в приближении заряженных сфер, связанных электростатическими силами, является достаточно грубой, поэтому следует ожидать, что возможны значительные отклонения от предсказаний, сделанных с ее помощью, так как взаимодействие в твердых телах во многом носит ковалентный характер. Даже взаимодействие в таких «хороших» ионных соединениях, как галогениды щелочных металлов, имеет в некоторой степени ковалентный характер. Тем не менее ионная модель дает достаточно простую и эффективную схему для описания многих свойств.

а) Ионные радиусы

Определить смысл понятия «ионный радиус» достаточно трудно. В разд. 1.8 уже отмечалось, что для этого необходимо как-то разделить между ионами разных типов кратчайшее расстояние между ними (например, между контактирующими ионами Na^+ и Cl^-)[1]. Проще всего решить эту проблему, сделав предположение о радиусе одного иона, а затем использовать это значение для определения согласованных с ним значений радиусов других ионов. Ион O^{2-} встречается в комбинации с большим числом элементов. Кроме того, он обладает низкой поляризуемостью, поэтому его размер практически не меняется при изменении окружающих катионов. В результате обобщения большого материала было принято считать $r(O^{2-}) = 1,40$ Å (140 пм). Это значение не только дает последовательность закономерно изменяющихся ионных радиусов, но также удовлетворяет ряду теоретических критериев, предложенных Л. Полингом. Но оно не является единственно возможным: ряд ионных радиусов, предложенный Гольдшмидтом, был основан на значении $r(O^{2-}) = 1,32$ Å.

Из сказанного выше следует, что ионные радиусы могут быть использованы для определенных целей (например, для предсказания размеров элементарных ячеек), но они подходят для этого, только если все определены с использованием одной фундаментальной величины (например, значение 1,40 Å для O^{2-}). *Если используются значения ионных радиусов из разных источников, то необходимо убедиться, что они рассчитаны на основе одинаковых предположений.*

Дополнительные затруднения, отмеченные Гольдшмидтом, связаны с тем, что ионные радиусы увеличиваются с ростом координационного числа (рис. 2.20), как и атомные радиусы. Следовательно, сравнивая ионные радиусы, надо обращать внимание на то, чтобы они были определены для одинакового координационного числа (обычно 6).

Проблемы, возникшие в ранних исследованиях, только частично были разрешены с развитием рентгеноструктурного анализа. Теперь возможно определить электронную плотность между двумя ближайшими ионами, найти ее минимум и идентифицировать его с границей двух ионов. Однако, как видно

[1] Хороший обзор, посвященный ионным радиусам и их определению, содержится в работе [*Shannon R. D.*, in Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, p. 929. Wiley, New York, 1994].

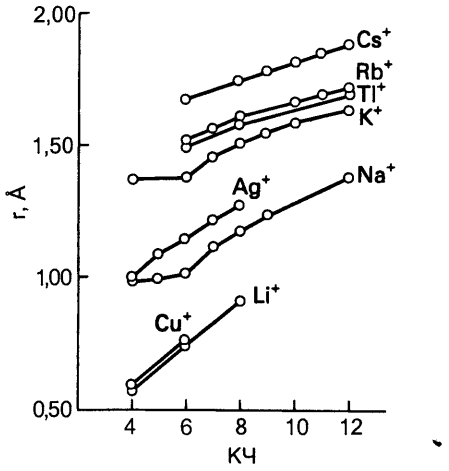


Рис. 2.20. Изменение ионного радиуса в зависимости координационного числа.



Рис. 2.21. Изменение электронной плотности вдоль оси Li–F в LiF. Точка П соответствует радиусам ионов по Полингу, Г — радиусам по Гольдшмидту (1927 г.) и Ш — по Шеннону.

из рис. 2.21, электронная плотность проходит через очень широкий минимум, и его точное положение сильно зависит от условий эксперимента и индивидуальных особенностей ионов. Поэтому в соответствии с общим подходом неорганической химии до сих пор чаще используют относительные размеры ионов, согласованные между собой, чем расчетные значения индивидуальных ионных радиусов в определенной комбинации. В настоящее время имеется очень широкий набор согласованных значений ионных радиусов, полученных на основе данных рентгеноструктурного анализа для тысяч соединений, особенно оксидов и фторидов, и некоторые из них представлены в табл. 1.5.

Общие закономерности в изменении ионных радиусов такие же, как и для атомных радиусов:

1. Ионные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе. (Лантанидное сжатие (разд. 1.8) ограничивает это увеличение среди самых тяжелых ионов 5*d*-металлов.)
2. Радиусы ионов одинакового заряда уменьшаются при движении по периоду.
3. Когда ион может существовать в разном координационном окружении, его ионный радиус увеличивается с ростом координационного числа.
4. Если элемент может образовывать катионы с различным зарядом, то для данного координационного числа его ионный радиус будет уменьшаться с увеличением заряда.
5. Поскольку образование положительно заряженных ионов связано с отдачей части электронов, а значит, с увеличением притяжения ядра для оставшихся, то катионы обычно меньше, чем анионы для элементов с близкими атомными номерами.

Ионные радиусы определяются относительно одного выбранного типа иона. Ионные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе, уменьшаются в пределах одного периода, увеличиваются с возрастанием координационного числа и уменьшаются с увеличением заряда.

б) Отношение радиусов

В литературе по неорганической химии, особенно во вводных курсах, часто фигурирует **отношение ионных радиусов** ρ. Отношение ионных радиусов — это отношение радиуса меньшего иона $r_<$ к радиусу большего $r_>$:

$$\rho = \frac{r_<}{r_>} \qquad (1)$$

В большинстве случаев $r_<$ — радиус катиона, а $r_>$ — радиус аниона. Минимальное значение отношения радиусов, которое может соответствовать данному координационному окружению, рассчитывается из геометрических параметров упаковки сфер различного размера. Результаты расчетов представлены в табл. 2.4. Данные таблицы говорят о том, что, если отношение радиусов становится меньше указанного значения, противоположно заряженные ионы не могут находиться в контакте, зато начинают касаться друг друга ионы одного заряда. В соответствии с простыми электростатическими соображениями это значит, что более низкое координационное число, при котором в контакте с ионом находится меньше противоионов, становится более выгодным. По мере того как ионный радиус катиона M^+ увеличивается, вокруг него можно расположить все больше анионов (сравните структуры CsCl с (8,8)-координацией и NaCl с (6,6)-координацией).

Таблица 2.4. Правило отношения радиусов

Координационное число	*Отношение радиусов*	*Схема*
8	$> 0,7$	
6	0,4–0,7	
4	0,2–0,4	
3	0,1–0,2	

На практике отношение радиусов наиболее применимо, когда координационное число равно 8, менее пригодно для координационного числа 6 и совсем не выполняется для ионов с координационным числом 4[1)]. Правило отношения радиусов представляет собой уточнение известного наблюдения, что большие катионы имеют, как правило, более высокие координационные числа.

[1)] *Nathan L. C.*, J. Chem. Educ., **62**, 215 (1985).

Отношение радиусов дает возможность определить приблизительно координационные числа в соединении: чем выше отношение радиусов, тем выше координационное число.

в) Структурные карты

Даже с учетом того, что отношение ионных радиусов выполняется не всегда, сбор эмпирической информации и поиск закономерности в ней весьма полезны для систематизации знаний о структурах. Такой подход приводит к составлению **структурных карт**. Структурная карта — это графическое выражение эмпирических сведений о зависимости структуры от различия в электроотрицательности $\Delta\chi$ (разд. 1.8,г) между элементами и среднего значения главного квантового числа валентных оболочек двух атомов[1)].

Ионный характер связи увеличивается с ростом $\Delta\chi$, поэтому при движении слева направо вдоль горизонтальной оси увеличивается ионный характер связи. Главное квантовое число характеризует радиус иона, поэтому движение вдоль вертикальной оси соответствует увеличению среднего радиуса иона. Поскольку энергетические уровни атома становятся ближе при увеличении размеров атома, его способность к поляризации также возрастает (разд. 1.8,д). Следовательно, движение снизу вверх вдоль вертикальной оси на структурной карте соответствует увеличению размеров и повышению поляризуемости атомов, образующих связи.

На рис. 2.22 показана структурная карта соединений типа MX, а на рис. 2.23 — структурная карта соединений типа MX_2. Из первого рисунка видно, что обсуждавшиеся выше структуры попадают в совершенно разные области карт. Элементы с большой разницей в электроотрицательности имеют (6,6)-координацию, как в структуре каменной соли; элементы с маленьким значением $\Delta\chi$ (и, следовательно, большим вкладом ковалентной составляющей) имеют более низкие значения координационных чисел. Так, на структурной карте (рис. 2.22) GaN находится в области, соответствующей более ковалентному связыванию, чем ZnO, так как для него значение $\Delta\chi$ заметно меньше.

Структурная карта представляет в наглядной форме изменение кристаллической структуры в зависимости от характера связи: электроотрицательности (по горизонтали) и среднего значения поляризуемости ионов (по вертикали).

Пример 2.4. ***Использование структурной карты.***

Какой тип кристаллической структуры можно ожидать для сульфида магния?

Ответ. Электроотрицательность магния и серы 1,3 и 2,6 соответственно, поэтому $\Delta\chi = 1,3$. Среднее значение главного квантового числа 3 (оба элемента расположены в третьем периоде). Точка с координатами $\Delta\chi = 3$ и $n = 3$ лежит в области координационного числа 6 структурной карты на рис. 2.22. Это положение согласуется с данными о принадлежности MgS к структурному типу каменной соли.

Вопрос 2.4. Предскажите координационные числа в структуре хлорида рубидия RbCl.

[1)] *Mooser E., Pearson W. B.*, Acta Crystallogr., **12**, 1015 (1959).

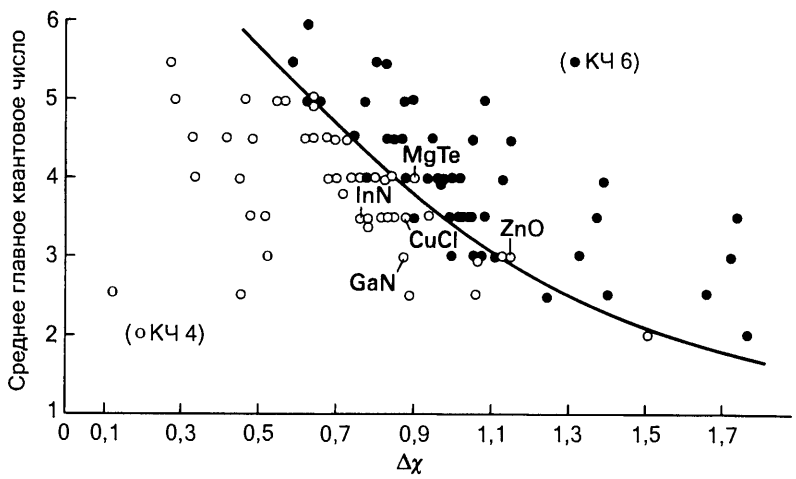


Рис. 2.22. Структурная карта для соединений типа MX. Точки соответствуют определенному значению разницы в электроотрицательности $\Delta\chi$ аниона и катиона и среднему значению главного квантового числа n. Их положение на карте показывает ожидаемое значение координационного числа для данной пары указанных величин. [*Mooser E., Pearson W. B.*, Acta Crystallogr., **12**, 1015 (1959)].

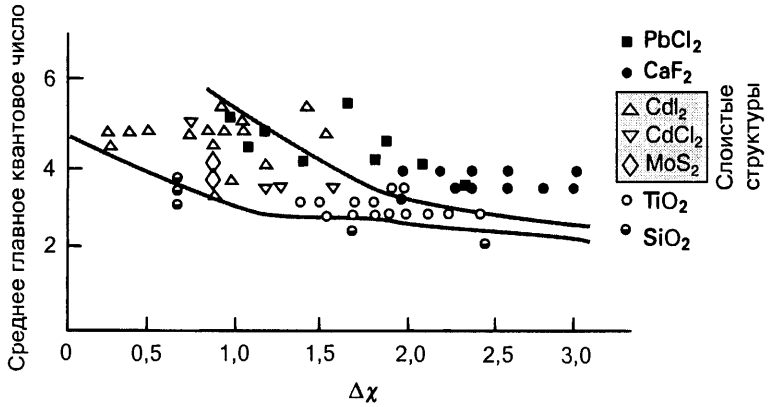


Рис. 2.23. Структурная карта для соединений типа MX_2 [*Mooser E., Pearson W. B.*, Acta crystallogr., **12**, 1015 (1959)].

2.11. Энергия ионной связи

Процесс образования кристаллической структуры сопровождается понижением энергии Гиббса. Таким образом, если для процесса

$$M^+(г.) + X^-(г.) \longrightarrow MX(тв.) \qquad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

изменение энергии Гиббса ΔG° более отрицательно при образовании структуры типа A, чем типа B, то переход из B в A протекает при данных условиях

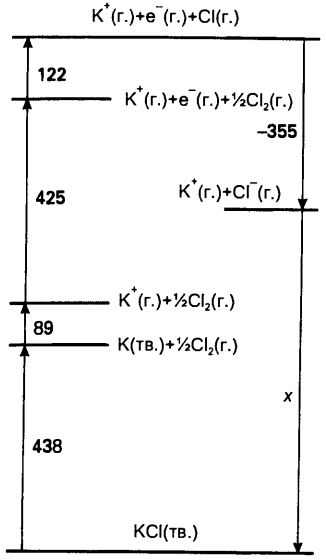


Рис. 2.24. Цикл Борна—Габера для KCl. Энтальпия кристаллической решетки равна $-x$.

самопроизвольно, и можно ожидать, что образуется соединение, относящееся к структурному типу A.

Процесс образования твердого соединения из ионов в газовой фазе является сильно экзотермическим, поэтому при комнатной (или близкой к комнатной) температуре вкладом энтропийного слагаемого можно пренебречь (это допущение строго выполняется только при $T = 0$). Следовательно, при обсуждении термодинамических свойств ионных соединений можно ограничиться, по крайней мере на первой стадии, рассмотрением только энтальпийных факторов. Исходя из этого, структуру, образование которой наиболее экзотермично, можно считать термодинамически наиболее устойчивой.

а) Энтальпия кристаллической решетки

Энтальпия кристаллической решетки ΔH_L° — это стандартное изменение молярной энтальпии в процессе

$$MX(тв.) \longrightarrow M^+(г.) + X^-(г.) \qquad \Delta H_L^\circ$$

Поскольку разрушение кристаллической структуры — процесс всегда эндотермический, энтальпия кристаллической решетки всегда положительна, и при указании ее численных значений знак «+» обычно опускают[1]. Если пренебречь изменением энтропии, то наиболее устойчива та структура химического соединения, которая имеет самую большую энтальпию кристаллической решетки при обычных условиях.

[1] В литературе эту величину часто называют энергией кристаллической решетки. — *Прим. ред.*

Энтальпия кристаллической решетки определяется на основании справочных данных об энтальпиях с использованием **цикла Борна—Габера** (рис. 2.24). Это частный случай термодинамического цикла (т. е. кругового процесса), включающий в качестве одной из стадий образование кристаллической структуры. Стандартная энтальпия разложения соединения на образующие его элементы противоположна по знаку стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$. Стандартная энтальпия образования кристаллической решетки равна энтальпии решетки с обратным знаком. Для твердых химических элементов стандартная энтальпия атомизации $\Delta_{атом} H^\circ$ — это стандартная энтальпия сублимации $\Delta_{субл} H^\circ$, соответствующая процессу

$$K(тв.) \longrightarrow K(г.) \qquad \Delta_{субл} H^\circ = +89 \text{ кДж/моль}$$

Для газообразных элементов стандартная энтальпия атомизации — это стандартная энтальпия диссоциации:

$$Cl_2(г.) \longrightarrow 2Cl(г.) \qquad \Delta_{дисс} H^\circ = +244 \text{ кДж/моль}$$

Стандартная энтальпия ионизации — это энтальпия ионизации для катионов $\Delta_{ион} H^\circ$ и энтальпия присоединения электрона для анионов $\Delta_{ср\text{-}ва} H^\circ$:

$$K(г.) \longrightarrow K^+(г.) + e^-(г.) \qquad \Delta_{ион} H^\circ = +425 \text{ кДж/моль}$$
$$Cl(г.) + e^-(г.) \longrightarrow Cl^-(г.) \qquad \Delta_{ср\text{-}ва} H^\circ = -355 \text{ кДж/моль}$$

Значение энтальпии кристаллической решетки — единственной неизвестной величины в данном цикле — может быть найдено из требования, что суммарная энтальпия замкнутого цикла равна нулю (так как энтальпия является функцией состояния)[1].

Пример 2.5. ***Применение цикла Борна—Габера для определения энтальпии кристаллической решетки.***

Рассчитайте энтальпию решетки KCl(тв.), используя цикл Борна—Габера и следующую информацию:

Стадия	ΔH°**, кДж/моль**
Сублимация K(тв.)	+89
Ионизация K(г.)	+425
Диссоциация Cl_2(г.)	+244
Присоединение электрона к Cl(г.)	−355
Образование KCl(тв.)	−438

Ответ. Требуемый цикл показан на рис. 2.24. Суммарная энтальпия кругового процесса равна 0:

$$-\Delta H_L^\circ + 719 \text{ кДж/моль} = 0$$

следовательно, $\Delta H_L^\circ = 719$ кДж/моль.

[1] Когда энтальпия кристаллической решетки известна из расчетов, цикл Борна—Габера может быть использован для определения значения других величин, которые трудно измерить экспериментально, например энтальпии присоединения электрона (и, следовательно, сродства к электрону, разд. 1.8,в).

Вопрос 2.5. Рассчитайте энтальпию кристаллической решетки бромида магния, используя следующие данные:

Стадия	ΔH°, кДж/моль
Сублимация Mg(тв.)	+148
Ионизация Mg(г.) до Mg^{2+}(г.)	+2187
Испарение Br_2 (ж.)	+31
Диссоциация Br_2(г.)	+193
Присоединение электрона к Br(г.)	−331
Образование $MgBr_2$(тв.)	−524

Энтальпия кристаллической решетки может быть использована для оценки характера связи в твердом теле. Если значения, рассчитанные из предположения, что решетка состоит из ионов, связанных электростатическими силами, хорошо согласуются с измеряемыми величинами, можно обоснованно считать, что структура имеет преимущественно ионный характер. Расхождение рассчитанных и измеренных величин указывает на существенный вклад ковалентного взаимодействия. Как отмечалось ранее, важно помнить, что численное совпадение может быть случайным.

Энтальпия кристаллической решетки определяется на основе табличных данных об энтальпиях с использованием цикла Борна— Габера. Если энтропийным вкладом можно пренебречь, то наиболее устойчива та структура химического соединения, которая имеет самую большую энтальпию кристаллической решетки при обычных условиях.

б) Вклад электростатического взаимодействия в энтальпию кристаллической решетки

При проведении расчета энтальпии кристаллической решетки ионного соединения необходимо учитывать несколько вкладов в его энергию, включая притяжение и отталкивание между ионами. Кинетической энергией колебательного движения атомов (кроме ее вклада в нулевую энергию кристалла) можно пренебречь, если предположить, что кристалл находится при абсолютном нуле.

Полная электростатическая потенциальная энергия кристалла — это сумма потенциальных энергий, соответствующих парным взаимодействиям

$$V_{AB} = \frac{(z_A e)(z_B e)}{4\pi\varepsilon_0 r_{AB}} \tag{2}$$

для ионов с зарядами z_A и z_B (катионы имеют положительные заряды, а анионы — отрицательные), находящихся на расстоянии r_{AB} (e — абсолютная величина заряда электрона)[1]. Суммирование таких парных взаимодействий можно провести для любой кристаллической структуры, хотя этот ряд сходится очень медленно, потому что ближайшие соседи вносят большой отрицательный вклад, вклад второй координационной сферы — положительный и лишь

[1] Фундаментальная постоянная ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Для точных расчетов надо использовать диэлектрическую проницаемость среды.

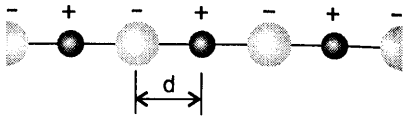


Рис. 2.25. Схема для расчета константы Маделунга в цепочке чередующихся катионов и анионов с периодом решетки d.

немного меньше по величине и т. д. В целом притяжение между катионами и анионами доминирует и дает основной (отрицательный) вклад в энергию кристалла.

Например, в одномерной цепочке чередующихся катионов и анионов с зарядами $z_A = +z$ и $z_B = -z$ (рис. 2.25) энергия взаимодействия одного из ионов со всеми другими пропорциональна

$$-\frac{2z^2}{d} + \frac{2z^2}{2d} - \frac{2z^2}{3d} + \frac{2z^2}{4d} - \cdots = -\frac{2z^2}{d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right) = -\frac{2z^2}{d}\ln 2$$

Множитель 2 появляется из-за того, что одинаковые ионы находятся по обе стороны от выбранного центрального иона. Кроме величины ионных зарядов конечная сумма зависит только от типа решетки и параметра, который определяется как расстояние, разделяющее ближайшие ионы. Можно записать:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z^2}{d} \cdot 2\ln 2 \tag{3}$$

Первый множитель содержит только фундаментальные постоянные. Второй выражает индивидуальность ионов и решетки, ими образуемой. Третий множитель $2\ln 2 = 1{,}386$ характеризует симметрию решетки (в данном случае — одномерная цепочка ионов) и служит простейшим примером **константы Маделунга** $\mathcal{A}$. Для простых твердых тел константа Маделунга является характеристикой типа кристаллической структуры и не зависит от межионных расстояний. Одинаковое выражение применимо для катионов и для анионов, поэтому и для потенциальной энергии одной формульной единицы выражение будет таким же, так как не нужно учитывать межионные взаимодействия дважды.

Полная потенциальная энергия (в расчете на моль формульных единиц) произвольного кристалла равна

$$V = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B}{d}\right)\mathcal{A} \tag{4}$$

где N_A — число Авогадро (в данном случае число формульных единиц в моле), z_A и z_B — заряды ионов; поскольку заряды катионов положительные, а анионов отрицательные, V должна быть отрицательной величиной, что соответствует понижению потенциальной энергии относительно газообразного состояния изолированных ионов.

Рассчитанные с помощью компьютера значения констант Маделунга для некоторых структурных типов приведены в табл. 2.5. Значения констант Маделунга повышаются с увеличением координационного числа. Эта закономерность отражает тот факт, что наибольший вклад в потенциальную энергию дают ближайшие соседи, а их число тем больше, чем больше координационное число. Значения константы Маделунга для структуры каменной соли (КЧ 6) и

Таблица 2.5. Константы Маделунга[a)]

Структурный тип	$\mathcal{A}$	*Структурный тип*	$\mathcal{A}$
Хлорид цезия	1,763	Рутил	2,408
Флюорит	2,519	Сфалерит	1,638
Каменная соль	1,748	Вюртцит	1,641

[a)] Данные значения рассчитаны только из геометрических соображений, описанных в тексте. Некоторые литературные источники приводят значения, которые включают заряды ионов (так, например, значение для CaF_2 получается 5,039), поэтому перед использованием константы Маделунга необходимо уточнить ее определение.

хлорида цезия (КЧ 8) иллюстрируют данную закономерность. Однако высокое координационное число совсем не значит, что взаимодействие в хлориде цезия сильнее, так как потенциальная энергия зависит еще и от параметров решетки. Так, d может стать настолько велико для больших ионов, предпочитающих восьмикоординационное окружение, что увеличение расстояния между ионами скомпенсирует незначительное повышение константы Маделунга, и в результате потенциальная энергия окажется даже меньше.

Второй по величине вклад в энтальпию решетки дает **вандерваальсово взаимодействие** между ионами и молекулами — слабое межмолекулярное взаимодействие, ответственное за образование конденсированных фаз из нейтральных частиц. Важным и иногда доминирующим вкладом этого типа является **дисперсионное взаимодействие** (лондоновское взаимодействие). Оно возникает в результате флуктуаций электронной плотности (и, следовательно, мгновенного электрического дипольного момента) в одной молекуле, приводящих к флуктуации электронной плотности (и дипольного момента) соседней молекулы и к притяжению этих мгновенных электрических диполей. Потенциальная энергия такого притяжения обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями, поэтому вероятно, что в кристалле она будет обратно пропорциональна шестой степени периода решетки:

$$V = \frac{N_A C}{d^6} \tag{5}$$

Постоянная C зависит от соединения. Для ионов с низкой поляризуемостью вклад этого взаимодействия составляет около 1% от энергии электростатического взаимодействия, и при обычных расчетах энтальпии решетки ионных соединений им пренебрегают.

Константа Маделунга отражает влияние геометрически кристаллической структуры на энергию электростатического взаимодействия; дополнительный вклад в энергию решетки вносит вандерваальсово взаимодействие, в частности дисперсионное взаимодействие.

в) Отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек

Когда два иона с замкнутыми электронными оболочками вступают в контакт, свой вклад в полную потенциальную энергию вносит отталкивание, возникающее в результате перекрывания их электронных оболочек. Поскольку орбитали экспоненциально стремятся к нулю при увеличении расстояния от ядра, а отталкивание зависит от перекрывания орбиталей, то их вклад в потенциальную энергию можно описать формулой

$$V = +N_A C' e^{-d/d^*} \tag{6}$$

где C' и d^* — постоянные. Далее будет показано, что C' сокращается, так что ее значение знать не нужно. Величину d^* можно оценить из данных по сжимаемости, которая отражает увеличение потенциальной энергии при сближении ионов под действием внешних сил. Хотя измеренное таким образом значение d^* меняется в широких пределах, часто предположение, что $d^* = 0{,}345$ Å, дает достаточное согласие с экспериментом.

Обычно полагают, что отталкивание между ионами в кристалле экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между ионами.

г) Уравнение Борна— Майера

На рис. 2.26 графически представлен вклад сил притяжения и отталкивания в полную потенциальную энергию кристалла. Полная потенциальная энергия проходит через минимум, соответствующий равновесному параметру решетки, который может быть найден путем вычисления минимума выражения

$$V = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B}{d}\right)\mathcal{A} + N_A C' e^{-d/d^*} \tag{7}$$

Минимум потенциальной энергии достигается, когда $dV/dd = 0$, что происходит при

$$N_A C' e^{-d/d^*} = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B d^*}{d^2}\right)\mathcal{A}$$

Подстановка этого выражения в предыдущее приводит к **уравнению Борна—Майера**:

$$V = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)\mathcal{A} \tag{8}$$

Для параметра решетки d могут быть использованы экспериментальные значения. При $T = 0$, когда нет вклада кинетической энергии, этот минимум отвечает молярной внутренней энергии кристалла по отношению к энергии изолированных ионов. Следовательно, значение V с противоположным знаком соответствует энтальпии решетки (строго говоря, это верно при $T = 0$ и при условии, что энергией нулевых колебаний можно пренебречь).



Рис. 2.26. Вклады в потенциальную энергию ионов в кристалле. Энергия притяжения пропорциональна $1/d$, где d — параметр решетки. Отталкивание — более короткодействующее взаимодействие, но возрастает очень сильно при контакте ионов. Полная потенциальная энергия — сумма этих двух вкладов — проходит через минимум, который соответствует равновесному значению параметра решетки.

Как отмечалось выше, согласие между экспериментальными значениями энергии кристаллической решетки и значениями, рассчитанными в приближении ионной модели (т. е. по уравнению Борна— Майера), может служить критерием того, насколько данное соединение является ионным. Некоторые из этих измеренных и расчетных значений приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Измеренные и рассчитанные значения энтальпии решетки

Соединение	ΔH_L°, *кДж/моль*		*Расчет/эксп., %*
	Расчет	*Эксп.*	
LiF[а)]	1033	1037	99,6
LiCl[а)]	845	852	99,2
LiBr[а)]	798	815	97,9
LiI[а)]	740	761	97,2
CsF[а)]	748	750	99,7
CsCl[б)]	652	676	96,4
CsBr[б)]	632	654	96,6
CsI[б)]	601	620	96,9
AgF[а)]	920	969	94,9
AgCl[а)]	833	912	91,3
AgBr[а)]	816	900	90,7

[а)] Структурный тип каменной соли.
[б)] Структурный тип хлорида цезия.
[*Cubicciotti D.*, J. Chem. Phys., **31**, 1646 (1951)].
При расчетах использовалась более полная ионная модель, которая включает дополнительные члены, кроме тех, что входят в уравнение Борна— Майера.

Как правило, ионная модель применима, если различие в электроотрицательности $\Delta\chi$ для элементов больше чем 2, а при $\Delta\chi$ меньше 1 связи имеют преимущественно ковалентный характер. Однако следует помнить, что критерий электроотрицательности игнорирует роль поляризуемости ионов. Так, для галогенидов щелочных металлов ионная модель дает достаточно хорошее согласие с экспериментом, причем оно лучше всего для соединений наименее поляризуемого иона F^-, образующегося из более электроотрицательного атома F, и хуже всего для соединений сильно поляризуемого иона I^-, образующегося из менее электроотрицательного атома I. Не всегда ясно, какой из критериев — электроотрицательность атома или поляризуемость образующегося иона — надо использовать. Наихудшее согласие с ионной моделью наблюдается при сочетании поляризуемого катиона и поляризуемого аниона, связи между которыми в значительной степени ковалентны. Однако в этом случае различие в электроотрицательности исходных атомов невелико, поэтому остается неясным, какой из факторов — электроотрицательность или поляризуемость — является лучшим критерием.

Уравнение Борна— Майера используется для оценки энтальпии решетки ионных соединений. Ионная модель достаточно пригодна, если разница в электроотрицательности нейтральных атомов больше 2; если это различие меньше 1, то связи преимущественно ковалентные.

д) Уравнение Капустинского

Русский химик А. Ф. Капустинский заметил, что для целого ряда структур деление константы Маделунга на число ионов в формульной единице n дает приблизительно один и тот же результат; кроме того, полученное значение увеличивается с ростом координационного числа. Следовательно, поскольку ионный радиус также растет с увеличением координационного числа, изменение величины $\mathcal{A}/nd$ при переходе от одной структуры к другой должно быть очень малым. Это наблюдение привело Капустинского к предположению, что существует гипотетическая структура типа каменной соли, энергетически эквивалентная истинной структуре любого ионного твердого тела. Если это так, то можно рассчитать энтальпию кристаллической решетки, используя константу Маделунга и ионные радиусы, соответствующие (6,6)-координации. Полученное выражение называют **уравнением Капустинского**:

$$\Delta H_L^\circ = -\frac{n z_A z_B}{d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)\mathcal{K} \qquad (9)$$

В этом уравнении $d = r_A + r_B$, $\mathcal{K} = 1{,}21$ МДж·Å/моль.

Уравнение Капустинского используют для того, чтобы приписать численные значения «радиусам» несферических молекулярных ионов, так как иначе их значения нельзя установить без сравнения расчетной энтальпии кристаллической решетки со значением, определенным экспериментально из цикла Борна— Габера. В итоге получается набор самосогласованных параметров, которые называют термохимическими радиусами (табл. 2.7). Их используют для оценки

Таблица 2.7. Термохимические радиусы ионов (в Å)

Элементы главных групп					
BeF_4^{2-}	BF_4^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	OH^-	
2,45	2,28	1,85	1,89	1,40	
		CN^-	NO_2^-	O_2^{2-}	
		1,82	1,55	1,80	
			PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
			2,38	2,30	2,36
			AsO_4^{3-}	SeO_4^{2-}	
			2,48	2,43	
			SbO_4^{3-}	TeO_4^{2-}	IO_4^-
			2,60	2,54	2,49
					IO_3^-
					1,82
Комплексные ионы				*Оксоанионы d-металлов*	
$[TiCl_6]^{2-}$	$[IrCl_6]^{2-}$	$[SiF_6]^{2-}$	$[GeCl_6]^{2-}$	CrO_4^{2-}	MnO_4^-
2,48	2,54	1,94	2,43	2,30	2,40
$[TiBr_6]^{2-}$	$[PtCl_6]^{2-}$	$[GeF_6]^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-}$	MoO_4^{2-}	
2,61	2,59	2,01	2,47	2,54	
$[ZrCl_6]^{2-}$			$[PbCl_6]^{2-}$		
2,47			2,48		

[*Kapustinskii A. F.*, Q. Rev. Chem. Soc., **10**, 283 (1956)]. 1 Å = 100 пм.

энтальпий кристаллической решетки и, следовательно, энтальпий образования широкого ряда соединений.

Уравнение Капустинского используется для оценки энтальпий кристаллической решетки ионных соединений и определения значений термохимических радиусов сложных ионов.

Пример 2.6. ***Применение уравнения Капустинского.***

Оцените энтальпию кристаллической решетки нитрата калия KNO_3.

Ответ. Для того чтобы использовать уравнение Капустинского, необходимо знать количество ионов на формульную единицу ($n = 2$), их заряды $z_{K^+} = +1$, $z_{NO_3^-} = -1$ и сумму их термохимических радиусов (1,38 Å + 1,89 Å = 3,27 Å). Тогда с учетом $d^* = 0{,}345$ Å

$$\Delta H_L^\circ = -\frac{2(+1)(-1)}{3{,}37\ \text{Å}} \cdot \left(1 - \frac{0{,}345\ \text{Å}}{3{,}27\ \text{Å}}\right) \cdot 1{,}21\ \text{МДж} \cdot \text{Å/моль} = 662\ \text{кДж/моль}$$

Вопрос 2.6. Оцените энтальпию кристаллической решетки сульфата кальция $CaSO_4$.

2.12. Энтальпия решетки и свойства кристаллов

Уравнение Борна–Майера показывает, что для данного структурного типа (данного значения $\mathcal{A}$) энтальпия кристаллической решетки увеличивается с увеличением зарядов ионов (пропорционально $|z_A z_B|$). Энтальпия кристаллической решетки также увеличивается с уменьшением параметра решетки d. Потенциалы, которые изменяются, как **электростатический параметр** ξ

$$\xi = \frac{z^2}{d} \tag{10}$$

где z — заряд иона, а d — расстояние между заряженными частицами, широко используются в неорганической химии для оценки применимости ионной модели[1]. В последующих трех разделах показано, как, используя значения энтальпии кристаллической решетки, можно объяснить некоторые закономерности в физических и химических свойствах ионных соединений.

а) Термическая устойчивость ионных соединений

В этом разделе обсуждается термическая устойчивость карбонатов. Например, карбонат магния разлагается при нагревании до 300°C, а карбонат кальция — при температуре выше 800°C. Обнаружено, что большие катионы стабилизируют большие анионы (и наоборот). В частности, температуры разложения термически неустойчивых соединений (например, карбонатов) растут с увеличением радиуса катиона.

Стабилизирующее влияние большого катиона на неустойчивый анион объясняется на основе закономерностей для энтальпии кристаллической решетки. Во-первых, заметим, что температуры разложения твердых неорганических веществ могут рассматриваться в терминах энергии Гиббса реакции разложения до определенных продуктов. Во многих случаях достаточно рассмотреть только энтальпию соответствующей реакции, так как энтропия реакции практически постоянна для сравниваемых веществ. Более того, вычисления будут сосредоточены на различиях в энтальпии кристаллической решетки твердых исходных реагентов и твердых продуктов реакции, потому что эта разница преобладает в энтальпии реакции. Разницу в энтальпиях кристаллической решетки, в свою очередь, можно обсуждать, по крайней мере в общем случае, на основе уравнения Капустинского. Следовательно, изменение в устойчивости соотносится с изменением электростатического параметра ξ.

Рассмотрим термическое разложение карбонатов:

$$MCO_3(\text{тв.}) \longrightarrow MO(\text{тв.}) + CO_2(\text{г.})$$

Наблюдаемая закономерность, что температура разложения увеличивается с увеличением радиуса катиона, может быть выражена с помощью изменения

[1] Корреляция свойств с ξ служит очень хорошим ориентиром во многих случаях, но не следует считать это доказательством преобладания электростатического взаимодействия между зарядами. Часто наблюдается корреляция свойства с широким набором параметров типа z^2/r^2 или z/r; на самом деле корреляция может быть найдена почти с любым выражением, содержащим заряд частицы в числителе и расстояние в знаменателе.

Таблица 2.8. Термодинамические характеристики реакции разложения карбонатов[a)]

	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta G°$, кДж/моль	+48,3	+130,4	+183,8	+218,1
$\Delta H°$, кДж/моль	+100,6	+178,3	+234,6	+269,3
$\Delta S°$, Дж/(моль · К)	+175,0	+160,6	+171,0	+172,1
θ, °C	300	840	1100	1300

[a)] Данные для реакции

$$MCO_3(\text{тв.}) \longrightarrow MO(\text{тв.}) + CO_2(\text{г.}) \qquad \Delta X° \ (298\ K)$$

θ — температура, при которой достигается давление CO_2 в 1 бар, оцененная по стандартным значениям энтальпии и энтропии реакции. Экспериментальные данные, приведенные в литературе для кальция (и рубидия), неточны, так как образцы, возможно, были влажными.

энергии Гиббса в результате реакции: температура, при которой $\Delta_r G°$ становится отрицательной, а реакция термодинамически возможной, увеличивается вместе с радиусом катиона. Из термодинамического соотношения $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$ следует, что температура разложения равна

$$T = \frac{\Delta_r H°}{\Delta_r S°} \qquad (11)$$

Энтропия разложения почти одинакова для всех карбонатов, так как преобладающую ее часть составляет энтропия образования газообразного диоксида углерода. Следовательно, чем больше энтальпия реакции, тем выше температура разложения. Эта закономерность подтверждается экспериментальными данными из табл. 2.8.

Стандартная энтальпия разложения зависит, в частности, от разницы в энтальпиях кристаллической решетки продукта разложения MO и исходного карбоната MCO_3. Энтальпия реакции положительна (реакция разложения эндотермическая), но она меньше по величине, если энтальпия кристаллической решетки оксида заметно больше, чем карбоната. Следовательно, температура разложения будет ниже для металлов, оксиды которых имеют относительно большую энергию кристаллической решетки по сравнению с карбонатами. Соединения, для которых это верно, образованы маленькими катионами с высокой плотностью заряда, например Mg^{2+}.

Рис. 2.27 помогает понять, почему небольшой катион увеличивает энтальпию кристаллической решетки оксида больше, чем карбоната. Изменение в решетке сильнее, когда соединение, состоящее из маленького катиона и большого аниона, переходит в оксид. Когда же соединение содержит большой катион, то это изменение в решетке относительно меньше. Как утрированно показано на рисунке, когда катион велик, изменение в размере аниона почти не влияет на кристаллическую решетку. Таким образом, для неустойчивого полиатомного аниона различие в энтальпии кристаллической решетки в большей степени увеличивает его склонность к разложению в соединении с малым катионом, чем с большим.

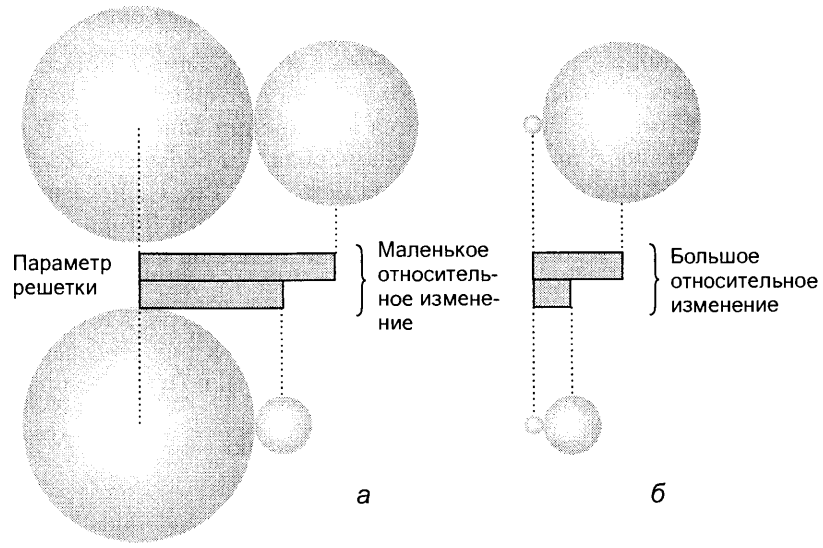


Рис. 2.27. Сильно утрированное представление изменения параметра кристаллической решетки для катионов различных размеров: ***а*** — когда анион меняет размер (например, CO_3^{2-} разлагается до O^{2-}), а катион велик, относительное изменение решетки невелико; ***б*** — если катион имеет небольшие размеры, относительное изменение параметра решетки больше и разложение термодинамически предпочтительнее.

Разница в энтальпиях кристаллической решетки между MO и MCO_3 увеличивается с увеличением заряда катиона, поэтому разложение карбоната происходит при более низкой температуре, если он содержит катион с большим зарядом. Следствием этой зависимости является то, что карбонаты щелочноземельных металлов (M^{2+}) разлагаются при более низких температурах, чем карбонаты соответствующих щелочных металлов (M^+).

Катионы в высших степенях окисления стабилизируются большими анионами. Большие катионы стабилизируют большие анионы (и наоборот). Температуры разложения термически неустойчивых соединений увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Чем больше энтальпия реакции, тем выше температура разложения.

Пример 2.7. ***Оценка зависимости устойчивости от величины ионного радиуса.***
Приведите аргументы для объяснения того, что при сжигании в кислороде литий образует оксид Li_2O, а натрий — пероксид Na_2O_2.

Ответ. Ион Li^+ имеет меньшие размеры, поэтому Li_2O по энтальпии кристаллической решетки предпочтительнее, чем Na_2O; следовательно, реакция разложения $M_2O_2 \longrightarrow M_2O + \frac{1}{2}O_2$ термодинамически более выгодна для Li_2O_2, чем для Na_2O_2.

Вопрос 2.7. Предскажите, как изменяется температура разложения сульфатов щелочноземельных металлов по реакции $MSO_4(\text{тв.}) \longrightarrow MO(\text{тв.}) + SO_3(\text{г.})$.

б) Устойчивость соединений металлов в различных степенях окисления

Подобная аргументация с привлечением данных об энтальпии кристаллической решетки может быть использована при объяснении того факта, что высшие степени окисления катионов стабилизируются маленькими анионами[1]. В частности, фтор по сравнению с другими галогенами обладает большей способностью стабилизировать высшие степени окисления металлов. Так, единственными известными галогенидами Ag(II), Co(III) и Mn(IV) являются фториды. Другим показателем снижения устойчивости соединений металлов в высших степенях окисления с более тяжелыми галогенами является то, что иодиды Cu(II) и Fe(III) разлагаются при стоянии при комнатной температуре. Атом кислорода является очень хорошим реагентом для достижения высших степеней окисления атомов, так как он не только имеет малые размеры, но и может принимать два электрона.

Для объяснения этих фактов рассмотрим реакцию

$$MX + \frac{1}{2}X_2 \longrightarrow MX_2$$

где X — галоген. Нужно показать, почему эта реакция термодинамически наиболее выгодна для X = F, т. е. (если не обращать внимания на вклад энтропии) показать, что эта реакция сильно экзотермична для фтора.

Энтальпию данной реакции можно представить как сумму двух частей. Первая часть — это энтальпия превращения $\frac{1}{2}X_2$ в X^-. Несмотря на то что фтор проявляет меньшее сродство к электрону, чем хлор, эта стадия более экзотермична для X = F, так как энергия связи в молекуле F_2 меньше по сравнению с Cl_2. Однако решающую роль играет другая часть — энтальпия кристаллической решетки. При превращении MX в MX_2 заряд катиона увеличивается с +1 до +2, поэтому увеличивается энтальпия кристаллической решетки. С увеличением радиуса аниона это различие уменьшается и также уменьшается экзотермический вклад в реакцию. Следовательно, эти два экзотермических вклада (энтальпия решетки и энтальпия образования X^-) уменьшаются при переходе от фтора к иоду. Таким образом, если энтропийные факторы одинаковы, термодинамическая устойчивость MX относительно MX_2 при движении вниз по группе от F к I должна увеличиваться.

Катионы в высших степенях окисления стабилизируются маленькими анионами.

в) Растворимость

Энтальпия кристаллической решетки играет роль при анализе растворимости ионных соединений, но это труднее объяснить, чем для реакций. Существует одно общее правило: ионные соединения, состоящие из ионов с сильно различающимися радиусами, как правило, растворимы в воде. И наоборот, наименее растворимые соли содержат ионы с близкими радиусами. Таким образом, в общем случае *различие в размерах благоприятствует растворению в воде*. Эмпирически найдено, что соль типа MX наиболее растворима в воде, когда радиус M^+ меньше радиуса X^- примерно на 0,8 Å.

[1] Термин «степень окисления» объясняется в разд. 3.1; он также должен быть известен из курса средней школы. Для одноатомных частиц степень окисления совпадает с зарядом иона.

Это правило иллюстрируют два ряда родственных соединений. В гравиметрическом анализе ионы Ba^{2+} используются для количественного осаждения ионов SO_4^{2-}, и растворимость сульфатов металлов второй группы уменьшается от $MgSO_4$ к $BaSO_4$. Напротив, растворимость гидроксидов щелочноземельных металлов увеличивается вниз по группе: $Mg(OH)_2$ слабо растворим в воде с образованием «магнезиевого молока», а $Ba(OH)_2$ используется как растворимый гидроксид для приготовления щелочных растворов. Первая закономерность показывает, что большому аниону необходим большой катион для осаждения. А вторая — что малый анион осаждается малым катионом.

Прежде чем пытаться обобщить эти наблюдения, следует отметить, что растворимость ионного соединения зависит от энергии Гиббса процесса

$$MX(\text{тв.}) \longrightarrow M^+(aq) + X^-(aq)$$

При растворении взаимодействие ионов в кристаллической решетке меняется на взаимодействие ионов с молекулами воды (или растворителя в общем случае). Однако точный баланс вкладов энтальпии и энтропии оценить трудно, в частности потому, что изменение энтропии зависит от степени упорядоченности молекул растворителя, обусловленной присутствием растворенного вещества. Из данных на рис. 2.28 видно, что рассмотрение энтальпии растворения важно, по крайней мере в некоторых случаях, так как график показывает, что

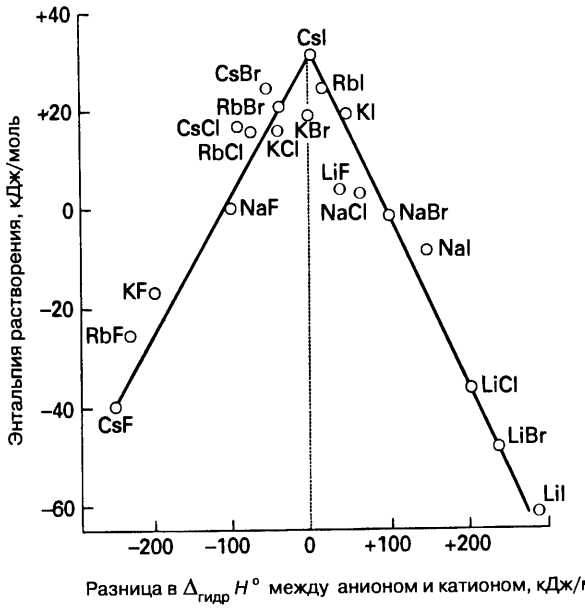


Рис. 2.28. Корреляция между разницей в энтальпиях гидратации ионов и энтальпией растворения галогенидов. Растворение наиболее экзотермично, когда $\Delta_{\text{гидр}}H°$ велика.

существует корреляция между энтальпией растворения соли и разницей в энтальпиях гидратации ионов, составляющих эту соль. Если катион имеет большую энтальпию гидратации, чем анион (что отражает их разные размеры), или наоборот, то процесс растворения является экзотермическим (что говорит о благоприятствующем растворению равновесии).

Различия в энтальпии можно объяснить, используя ионную модель. Энтальпия кристаллической решетки обратно пропорциональна расстоянию между ионами:

$$\Delta H_L^\circ \propto 1/(r_+ + r_-) \qquad (12a)$$

в то время как энтальпия гидратации равна сумме вкладов отдельных ионов:

$$\Delta_{\text{гидр}} H^\circ \propto 1/r_+ + 1/r_- \qquad (12б)$$

Если радиус одного иона мал, его вклад в энтальпию гидратации будет большим. Однако в выражении для энтальпии кристаллической решетки один маленький ион не может сделать маленьким весь знаменатель. Таким образом, присутствие одного маленького иона в составе вещества может привести к большой энтальпии гидратации, но не обязательно ведет к большому значению энтальпии кристаллической решетки, поэтому разница в размерах ионов может привести к экзотермическому растворению. Однако, если малы оба иона, тогда велики и энтальпия кристаллической решетки, и энтальпия растворения, а процесс растворения может быть несильно экзотермичен.

Соединения, содержащие ионы с существенно разными радиусами, как правило, растворимы в воде. И наоборот, наименее растворимые в воде соли состоят из ионов с близкими радиусами.

Пример 2.8. ***Объяснение закономерностей в растворении солей s-элементов.*** Как изменяется растворимость карбонатов металлов второй группы?

Ответ. Анион CO_3^{2-} обладает большими размерами и имеет такой же по абсолютной величине заряд, что и ионы M^{2+} элементов второй группы. Наименьшей растворимостью должна обладать соль наибольшего катиона, т. е. Ra^{2+}. Наиболее растворимой должна быть соль наименьшего катиона, т. е. Mg^{2+} (в карбонате бериллия связи имеют слишком ковалентный характер, чтобы включать его в рассматриваемый ряд). Хотя карбонат магния и самый растворимый в своей группе, тем не менее растворяется он очень слабо: его произведение растворимости всего $3 \cdot 10^{-8}$.

Вопрос 2.8. Какая соль должна лучше растворяться в воде — $NaClO_4$ или $KClO_4$?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Вводные курсы по неорганической химии твердых веществ:

Müller U., Inorganic structural chemistry. Wiley, New York, 1993. Главы 1–5 посвящены структурным типам и связи в ионных кристаллах.
Adams D. M., Inorganic solids. Wiley, New York, 1974.

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
Ladd M. F. C., Chemical bonding in solids and fluids. Ellis Harwood, 1994.
Cox P. A., The electronic structure and chemistry of solids. Oxford University Press, 1987.
Ladd M. F. C., Structure and bonding in solid state chemistry. Wiley, New York, 1979.

Обстоятельный обзор структур большого числа элементов и их соединений:

Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.

Два очень полезных серьезных учебника по применению термодинамики в неорганической химии:

Dasent W. E., Inorganic energetics. Cambridge University Press, 1982.
Johnson D. A., Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry. Cambridge University Press, 1982.

Также представляют интерес:

Burdett J. K., Chemical bonding in solids. Oxford University Press, 1995.
Cox P. A., Transition metal oxides. Oxford University Press, 1992.

УПРАЖНЕНИЯ

2.1 Какие из приведенных схем повторения плотноупакованных слоев не соответствуют плотнейшим упаковкам: а) ABCABC ... ; б) ABAC ... ; в) ABBA ... ; г) ABCBC ... ; д) ABABC ... ; е) ABCCB ... ?

2.2 Нарисуйте один слой плотноупакованных шаров. На этом слое укажите позиции атомов слоя B и атомов слоя C для кубической гранецентрированной структуры.

2.3 а) Объясните различие между полиморфизмом и политипией. б) Приведите по одному примеру каждого из них.

2.4 Сплав внедрения карбид вольфрама WC имеет структуру каменной соли. Опишите ее в терминах пустот в плотнейшей упаковке.

2.5 В зависимости от температуры RbCl может иметь структуру каменной соли или хлорида цезия. а) Каковы координационные числа аниона и катиона в каждой из этих структур? б) В какой из этих структур Rb обладает большим кажущимся радиусом?

2.6 В кубической структуре ReO_3 атомы Re расположены в вершинах куба, а атомы O — в середине ребер. Нарисуйте эту элементарную ячейку и определите: а) координационные числа катионов и анионов; б) тип структуры, которая получится при помещении дополнительного катиона в центр элементарной ячейки ReO_3.

2.7 Нарисуйте *s*- и *p*-блоки периодической системы и отметьте места элементов, которые в виде одноатомных катионов и анионов входят в состав соединений, хорошо описываемых ионной моделью. Назовите эти элементы.

2.8 Рассмотрите структуру каменной соли. а) Каковы координационные числа анионов и катионов? б) Сколько ионов Na^+ находится во второй координационной сфере иона Na^+? в) Выделите плоскость плотноупакованных ионов Cl^-. (Подсказка: эта гексагональная плоскость перпендикулярна оси третьего порядка.)

2.9 Рассмотрите структуру хлорида цезия. а) Каковы координационные числа катионов и анионов? б) Сколько ионов Cs^+ находится во второй координационной сфере иона Cs^+?

2.10 а) Сколько ионов Cs^+ и Cl^- в элементарной ячейке CsCl? б) Сколько ионов Zn^{2+} и S^{2-} в элементарной ячейке сфалерита?

2.11 Докажите, что в рутиле (TiO_2, рис. 2.16) стехиометрия согласуется со структурой.

2.12 На рис. 2.17 изображена структура перовскита $CaTiO_3$. Докажите, что стехиометрия согласуется со структурой.

2.13 Вообразите структуру MX_2, полученную из структуры CsCl путем удаления половины ионов Cs^+, причем у ионов Cl^- остается тетраэдрическое окружение. Каков тип этой структуры?

2.14 Даны длины сторон элементарных ячеек веществ, имеющих структуру каменной соли, определите радиус катиона: MgSe (5,45 Å), CaSe (5,91 Å), SrSe (6,23 Å), BaSe (6,62 Å). (Чтобы определить радиус Se^{2-}, предположите, что в MgSe ионы Se^{2-} находятся в прямом контакте.)

2.15 Используя структурную карту на рис. 2.22, предскажите координационные числа анионов и катионов в а) LiF; б) RbBr; в) SrS; г) BeO. Наблюдаемые КЧ: (6,6) для LiF, RbBr и SrS; (4,4) для BeO. Предложите возможные причины расхождений.

2.16 а) Рассчитайте энтальпию образования гипотетического соединения KF_2, предполагая структуру CaF_2. Используйте уравнение Борна—Майера, чтобы получить энтальпию кристаллической решетки, и оцените радиус K^{2+} экстраполяцией закономерности из табл. 2.4. Энергии ионизации и сродства к электрону см. в табл. 1.6 и 1.7. б) Какой фактор препятствует образованию этого соединения, несмотря на благоприятную энтальпию кристаллической решетки?

2.17 Электростатическое притяжение соседних катионов и анионов обусловливает основную часть энтальпии кристаллической решетки ионного соединения. Учитывая этот факт, расположите следующие соединения, имеющие структуру каменной соли, в порядке возрастания энтальпии кристаллической решетки: а) MgO, б) NaCl, в) LiF. Ответ обоснуйте.

2.18 Какое из каждой пары изоструктурных веществ разлагается при более низкой температуре? Ответ обоснуйте. а) $MgCO_3$ и $CaCO_3$ (продукты разложения MO и CO_2). б) CsI_3 и $N(CH_3)_4I_3$ (оба соединения содержат ион I_3^-; продукты разложения MI и I_2; радиус $N(CH_3)_4^+$ много больше радиуса Cs^+).

2.19 Какое из соединений каждой пары более растворимо в воде: а) $SrSO_4$ или $MgSO_4$; б) NaF или $NaBF_4$?

ЗАДАНИЯ

2.1 В структуре MoS_2 атомы S образуют плотноупакованные слои, повторяющиеся в последовательности AAA.... Атомы Mo занимают пустоты с КЧ 6. Покажите, что каждый атом Mo окружен тригональной призмой из атомов S.

2.2 Покажите, что максимальная плотность упаковки жестких сфер составляет: а) примитивная кубическая упаковка — 0,52; б) ОЦК — 0,68; в) ГЦК — 0,74.

2.3 Обычная степень окисления для щелочноземельных металлов +2. С помощью уравнения Борна—Майера для энтальпии кристаллической решетки и цикла Борна—Габера покажите, что CaCl является экзотермическим соединением. Используйте подходящую аналогию для оценки радиуса Ca^+. Энтальпия возгонки Ca(тв.) равна 176 кДж/моль. Покажите, что объяснение неустойчивости CaCl заключается в энтальпии реакции

$$2CaCl(тв.) \longrightarrow Ca(тв.) + CaCl_2(тв.)$$

2.4 Для плотнейшей упаковки (например, твердого Xe, т. пл. −112°C) рассчитайте количество атомов в первой координационной сфере, количество тетраэдрических пустот на один атом и количество октаэдрических пустот на один атом.

2.5 Предложите катион для количественного осаждения карбонат-иона из водного раствора. Обоснуйте предложение.

2.6 Металлический натрий при 25°C и 1 атм имеет объемноцентрированную кубическую структуру. Плотность натрия при этих условиях составляет 0,97 г/см^3. Какова длина ребра элементарной ячейки?

2.7 В таблице приводится несколько значений ионного радиуса Na^+. Это не связано с тем, что разные исследователи применяют разные методы для оценки ионных радиусов. Есть более важная причина. Объясните.

2.8 Существуют две полиморфные модификации сульфида цинка: кубическая и гексагональная. Пользуясь только константами Маделунга, предскажите, какая из форм более устойчива. Предположите, что в обеих формах расстояния Zn—S одинаковы.

2.9 а) Объясните, почему расчеты энергии кристаллической решетки при помощи уравнения Борна—Майера повторяют экспериментальные значения с точностью до 1% для LiCl и только до 10% для AgCl. Оба соединения обладают структурой каменной соли. б) Выберите пару соединений, содержащих двухзарядный катион и два аниона, для которых можно ожидать аналогичное поведение.

3 СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Интерпретация структур и реакций в неорганической химии часто основана на полуколичественных моделях. Наглядные представления (например, структуры Льюиса) широко используются и очень полезны для анализа корреляции химической связи и структуры молекул. Полуэмпирические наглядные модели химической связи основываются на методе валентных связей и методе молекулярных орбиталей; значительная часть данной главы посвящена этим концепциям. Рассматривается также взаимосвязь между качественными моделями, экспериментом и результатами расчетов.

Решение многих проблем неорганической химии зависит от умения связать химические свойства соединений с их электронным строением. Наиболее простое описание ковалентной связи в терминах поделенных электронных пар было предложено Г. Н. Льюисом в 1916 г. С тех пор понимание сущности химического связывания стало намного глубже (и экспериментально, и теоретически), особенно благодаря развитию метода молекулярных орбиталей. В этом разделе рассмотрена элементарная, но очень полезная теория Льюиса и показано, как современные теории, уйдя далеко вперед, все же используют некоторые ее идеи.

СТРУКТУРЫ ЛЬЮИСА

Льюис предположил, что **ковалентная связь** образуется тогда, когда два соседних атома образуют общую электронную пару. Единственная пара обобществленных электронов обозначается как A–B; двойная связь A=B и тройная связь A≡B состоят из двух и трех поделенных электронных пар соответственно. Пары валентных электронов, не принимающие участия в образовании химической связи, называются неподеленными (или свободными). Хотя неподеленные пары электронов не вносят непосредственно вклад в связывание атомов, они влияют на форму молекулы и ее химические свойства.

3.1. Правило октета

Льюис нашел, что существование самых разнообразных молекул можно объяснить на основе **правила октета**: *каждый атом делит электроны с соседним*

атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами. В разд. 1.7 было показано, что замкнутая электронная оболочка с конфигурацией инертного газа достигается, когда восемь электронов заполняют s- и p-подуровни валентной оболочки. Единственным исключением является атом водорода, для заполнения валентной s-оболочки которого требуется только два электрона.

Правило октета дает простой способ построения структур Льюиса, т. е. схем, которые показывают расположение связей и неподеленных электронных пар в молекуле. В большинстве случаев льюисовские структуры можно построить в три стадии.

1. Рассчитать количество электронов, которое нужно включить в структуру путем сложения вместе всех валентных электронов, отдаваемых атомами.

Каждый атом отдает все свои валентные электроны (так, H отдает один электрон, а O с конфигурацией $[He]2s^22p^4$ — шесть). Каждый отрицательный заряд на ионе соответствует дополнительному электрону, а положительный заряд — уменьшению количества электронов на один.

2. Написать химические символы элементов так, чтобы их расположение показывало, как они связаны между собой.

Как правило, это расположение известно или можно хотя бы предположить его. Менее электроотрицательный атом обычно является центральным атомом в молекуле (как в CO_2 или SO_4^{2-}), но есть множество хорошо известных исключений (среди них H_2O и NH_3).

3. Распределить электроны по парам так, чтобы по одной паре электронов располагалось между связанными атомами, а затем добавлять электронные пары (образуя неподеленные электронные пары или кратные связи), пока каждый атом не получит октет валентных электронов.

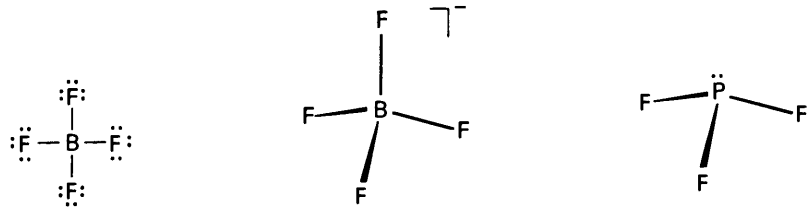
Каждая электронная пара, участвующая в связи, обозначается черточкой. Считается, что суммарный заряд многоатомного иона относится к нему в целом, а не к отдельному атому.

Пример 3.1. ***Изображение структур Льюиса.***
Нарисуйте льюисовскую структуру для иона BF_4^-.

Ответ. Атомы имеют $3 + (4 \cdot 7) = 31$ электрон, единичный отрицательный заряд аниона свидетельствует о наличии дополнительного электрона. Следовательно, нужно распределить 32 электрона по 16 парам вокруг пяти атомов. Единственное решение представлено на схеме (**1**). Отрицательный заряд приписан иону в целом, а не отдельному атому.

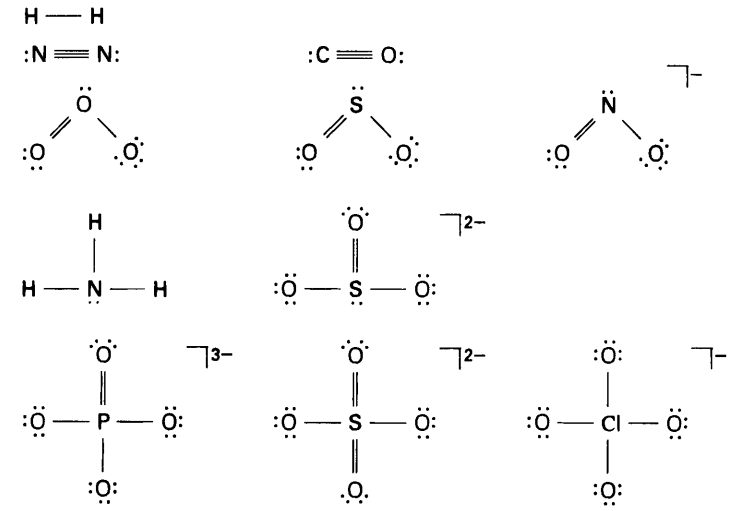
Вопрос 3.1. Нарисуйте льюисовскую структуру для молекулы PCl_3.

В табл. 3.1. представлены льюисовские структуры некоторых простых молекул и ионов. Льюисовские структуры, кроме самых простых случаев, не отражают форму молекулы, а дают только схему связей и неподеленных пар; т. е.



1 BF_4^- **2** BF_4^- **3** PF_3

Таблица 3.1. Льюисовские структуры некоторых простых молекул[a)]



[a)] Представлена только одна резонансная структура. Форма молекулы точно изображена только для двух- и трехатомных молекул. Правило расширенного октета обсуждается в разд. 3.1,г.

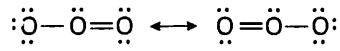
показывают топологию связей, а не геометрическую форму молекулы. Например, ион BF_4^-, на самом деле, тетраэдр (**2**), а не плоский квадрат, молекула PF_3 — тригональная пирамида (**3**).

Ковалентная связь образована поделенной (обобществленной) электронной парой; атомы обобществляют столько электронных пар, сколько необходимо для заполнения валентной оболочки до октета.

а) Резонанс

Единственная структура Льюиса часто неадекватно описывает молекулу. Например, льюисовская структура O_3 (**4**) некорректно предполагает, что две связи O–O различны, в то время как они имеют одинаковую длину (1,28 Å), промежуточную между одинарной O–O и двойной O=O связями (1,48 Å и 1,21 Å соответственно). Этот недостаток теории Льюиса преодолевается за счет введения концепции **резонанса**, в которой реальная структура молекулы рассматривается как суперпозиция всех возможных льюисовских структур для данного расположения атомов.

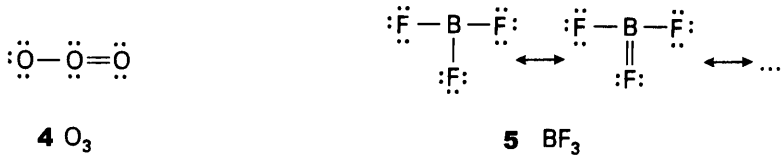
Резонанс указывают двусторонней стрелкой:



Следовало бы нарисовать некую *смешанную* структуру, а не колебание между двумя формами. В терминах квантовой механики электронное распределение каждой структуры представляется волновой функцией; волновая функция реальной молекулы ψ — это суперпозиция индивидуальных волновых функций двух резонансных структур:[1)]

$$\psi = \psi(\text{O–O=O}) + \psi(\text{O=O–O})$$

Первое слагаемое, например, соответствует вкладу резонансной структуры, в которой двойная связь существует между центральным и правым атомами в O_3. Волновая функция записана как суперпозиция с равным вкладом каждой структуры, потому что обе эти структуры имеют одинаковую энергию. Смешанная структура из двух или более структур Льюиса называется **резонансным гибридом.** Нужно отметить, что резонанс существует между структурами, которые различаются только распределением электронов; резонанс не существует между структурами, различающимися взаимным расположением атомов. Например, нет резонанса между структурами SOO и OSO.



4 O_3 **5** BF_3

Резонанс порождает два важных следствия:

1. Резонанс усредняет характеристики связей внутри молекулы.
2. Энергия резонансного гибрида меньше, чем любой структуры, дающей вклад в резонанс.

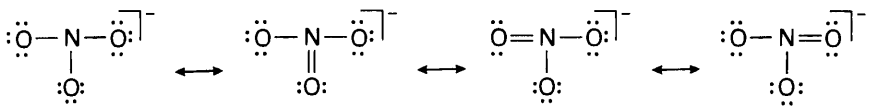
Энергия резонансного гибрида O_3, например, меньше, чем энергия любой из индивидуальных резонансных форм. Резонанс особенно важен, когда существует несколько структур с одинаковой энергией, которыми возможно описать молекулу (как для O_3). В таких случаях все структуры с одинаковой энергией дают одинаковый вклад в усредненную структуру.

Структуры с различной энергией также могут вносить свой вклад в резонансную форму, но чем больше различие в энергии между двумя структурами, тем меньше вклад структуры с более высокой энергией в резонансную форму.

[1)] Эта волновая функция ненормирована. Нормировочные множители в линейных комбинациях часто опускают, чтобы сделать яснее их структуру. Сами волновые функции рассмотрены ниже в разделе, посвященном методу валентных связей.

Молекула BF_3, например, может быть представлена как суперпозиция структур, показанных на схеме (**5**), но первая структура доминирует, хотя у атома B в ней нет полного октета. Следовательно, молекула BF_3 может быть представлена *преимущественно* такой структурой с небольшой примесью двойных связей. В отличие от нее в ионе NO_3^- (**6**) доминируют три последние структуры, и он имеет частично двойные связи.

Резонанс между льюисовскими структурами понижает расчетную энергию молекулы и моделирует характер связей и их распределение внутри молекулы. Льюисовские структуры с одинаковой энергией дают самую большую резонансную стабилизацию.



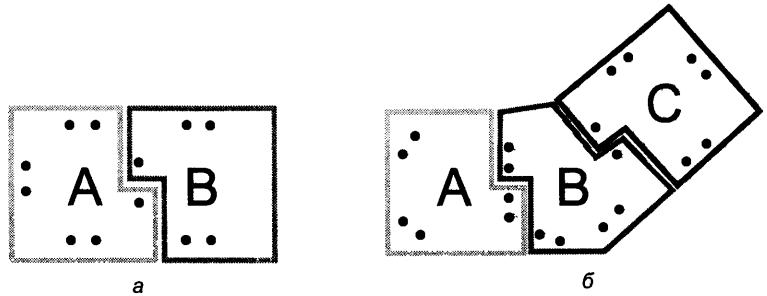
6 NO_3^-

б) Формальный заряд

Решение вопроса о том, какая из льюисовских структур имеет минимальную энергию и, следовательно, дает основной вклад в резонанс, может быть получено на основе простых количественных оценок **формального заряда** f каждого атома. Формальный заряд атома в структуре Льюиса — это заряд, который имел бы атом в предположении строго ковалентного связывания при условии, что электроны каждой обобществленной пары поделены поровну между двумя атомами. Это значит, что каждый атом присваивает себе один «собственный» электрон из общей пары. Каждая неподеленная электронная пара относится целиком к атому, которому она и принадлежит. Формальный заряд атома, таким образом, — это общий заряд атома, вычисленный в предположении чисто ковалентной связи и строго поделенных электронных пар; он показывает, в какой мере атом теряет или приобретает электроны в льюисовской структуре. Следовательно,

$$f = V - L - \frac{1}{2}P \qquad (1)$$

где V — число валентных электронов исходного атома, L — число неподеленных электронов данного атома в молекуле, P — число обобществленных электронов. Таким образом, формальный заряд — это разница между числом валентных электронов в свободном атоме и числом электронов, которыми атом обладает в молекуле при условии, что ему принадлежат только один электрон из поделенной электронной пары и оба электрона неподеленной пары (рис. 3.1). Формальный заряд представляет собой (в некотором идеальном приближении) число электронов, которое атом способен отдать или принять при образовании чисто ковалентных связей с другими атомами. Сумма формальных зарядов в



а *б*

Рис. 3.1. Наглядная иллюстрация расчета формального заряда. Линии показывают, как связывающие электроны и электроны неподеленных пар распределяются между атомами в двухатомной молекуле с льюисовской структурой A—B (*а*) и в трехатомной молекуле с льюисовской структурой A=B—C (*б*). Формальный заряд каждого атома — это разница между числом электронов, полученным таким путем, и числом электронов в свободном нейтральном атоме.

льюисовской структуре равна полному заряду частицы (или нулю для электронейтральной молекулы).

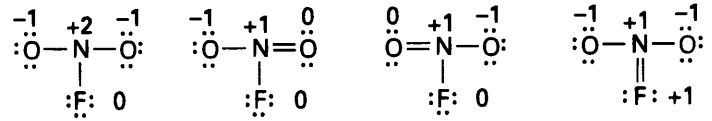
Обычно наименьшую энергию имеет одна из структур, для которых выполняются следующие условия: 1) формальные заряды атомов минимальны; 2) самый электроотрицательный атом имеет отрицательный заряд, а наименее электроотрицательный — положительный.

Формальный заряд — это заряд, который имел бы атом при условии, что электроны обобществленных пар поделены между атомами поровну. Льюисовская структура с маленькими формальными зарядами имеет наименьшую энергию.

Пример 3.2. ***Изображение резонансных структур.***

Нарисуйте резонансные структуры для молекулы NO_2F и определите преобладающие структуры.

Ответ. Четыре льюисовские структуры и соответствующие им формальные заряды приведены на схеме (**7**). Очень маловероятно, что самая низкая по энергии структура будет содержать положительно заряженный атом F или атом N с $f = +2$, поэтому две структуры со связями N=O доминируют в резонансе.



7 NO_2F

Вопрос 3.2. Нарисуйте резонансные структуры для иона NO_2^-.

в) Степень окисления

Формальный заряд — это параметр, введенный в предположении только ковалентного характера связи. **Степень окисления** ω — это параметр, получаемый в предположении ионного характера связи. Ее можно рассматривать как заряд атома, который он имел бы при условии, что оба электрона из поделенной пары целиком принадлежат более электроотрицательному атому. Таким образом, каждый атом O в соединении становится ионом кислорода (если нет атома F) и, следовательно, имеет степень окисления -2. В соответствии со сказанным выше NO_3^- можно представить как $N^{5+}(O^{2-})_3$, поэтому степень окисления азота в этом соединении равна $+5$. Когда элементу приписывается конкретный заряд, говорят, что он находится в определенном **состоянии окисления.** Значит, когда азот имеет степень окисления $+5$, он находится в состоянии окисления $+5$; записывают это как N(V) или N(+5). Такие формы записи используются и для отрицательных степеней окисления, атом кислорода в большинстве соединений имеет степень окисления -2 и обозначается как O(−2) или O(−II).

Таблица 3.2. Определение степени окисления[a)]

		Степень окисления
1.	Сумма степеней окисления всех атомов в частице равна ее полному заряду	
2.	Для атомов в элементе	0
3.	Для атомов 1-й группы	+1
	Для атомов 2-й группы	+2
	Для атомов группы 13/III (кроме B)	+3 (EX_3), +1(EX)
	Для атомов группы 14/III (кроме C, Si)	+4 (EX_4), +2(EX_2)
4.	Для водорода	+1 в соединениях с другими неметаллами −1 в соединениях с металлами
5.	Для фтора	−1 во всех соединениях
6.	Для кислорода	−2 в отсутствие фтора −1 в пероксидах(O_2^{2-}) −1/2 в надпероксидах (O_2^-) −1/3 в озонидах (O_3^-)
7.	Галогены	−1 в большинстве соединений в отсутствие кислорода или других более электроотрицательных галогенов

[a)] Для определения степени окисления следует выполнять эти правила в указанном порядке. Остановиться следует, как только степень окисления будет обозначена. Эти правила не носят всеобщего характера, но пригодны для широкого набора обычных соединений.

На практике, степень окисления (или соответствующее состояние) обозначается на основе ряда правил (табл. 3.2). Эти правила отражают роль электроотрицательности для чисто ионных моделей соединений и учитывают увеличение степени окисления с ростом числа атомов кислорода в соединении (как, например, при переходе от NO к NO_3^-). Подробнее этот вопрос рассматривается в гл. 6.

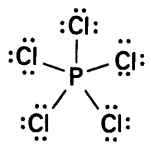
Пример 3.3. ***Определение степени окисления элемента.***
Какова степень окисления: а) N в азид-ионе (N_3^-); б) Mn в перманганат-ионе MnO_4^-?

Ответ. Будем действовать в соответствии с правилами, указанными в табл. 3.2. а) Заряд частицы -1, все три атома одного элемента N, поэтому $3\omega(N) = -1$, откуда следует, что $\omega(N) = -1/3$. б) Сумма степеней окисления всех атомов равна -1, поэтому $\omega(Mn)+4\omega(O) = -1$. Поскольку $\omega(O) = -2$, то $\omega(Mn) = -1-4(-2) = +7$, т. е. MnO_4^- — соединение Mn(VII).

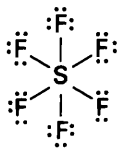
Вопрос 3.3. Какова степень окисления: а) O в ионе (O_2^+); б) P в ионе PO_4^{3-}?

г) Гипервалентность

Элементы второго периода от Li до Ne следуют правилу октета достаточно хорошо, но элементы последующих периодов демонстрируют некоторые отклонения. Например, связи в молекуле PCl_5 требуют, чтобы вокруг атома P находилось десять валентных электронов, т. е. одна пара на каждую связь P−Cl (**8**). Аналогично в молекуле SF_6 атом S должен иметь 12 электронов, если каждый атом фтора образует с центральным атомом серы электронную пару (**9**). Частицы такого типа, которые требуют наличия более восьми электронов вокруг хотя бы одного из атомов, называются **гипервалентными**. Частицы, для которых резонансные структуры включают расширенный октет, но для которых наличие более восьми валентных электронов *не является необходимым*, не рассматриваются как гипервалентные: так, SO_4^{2-} не является гипервалентной частицей, хотя некоторые дающие вклад в резонанс льюисовские структуры имеют 12 электронов вокруг атома S. В некоторых соединениях атом может находиться в окружении такого количества атомов, которое превышает его нормальное координационное число, но при этом связывание не требует непременного образования поделенных электронных пар. Примерами могут служить восьмикоординационный углерод в Be_2C и шестикоординационный в $[Co_6C(CO)_{18}]^{2-}$. Такие частицы правильнее называть **гиперкоординационными**, а не гипервалентными. Пяти- и шестикоординационные атомы B и C



8 PCl_5



9 SF_6

известны в ковалентных соединениях каркасного типа и кластерах, а также в твердофазных металлических боридах и карбидах (гл. 10).

Традиционное объяснение гипервалентности (например, для SF_6) и расширенного октета (например, для некоторых льюисовских структур SO_4^{2-}) сводится к учету лежащих ниже незанятых d-орбиталей, на которых могут размещаться дополнительные электроны. В соответствии с этим объяснением, атом P может принять более восьми электронов, если он использует вакантные $3d$-орбитали. В молекуле PCl_5, например, должна быть использована по крайней мере одна $3d$-орбиталь. Тогда редкое появление гипервалентных соединений у элементов второго периода можно связать с отсутствием у них $2d$-орбиталей. Однако более веской причиной могут быть геометрические затруднения при расположении более четырех атомов вокруг маленького центрального атома, а вовсе не наличие или отсутствие d-орбиталей. Недавние расчеты (они приведены далее) показывают, что традиционное объяснение переоценивает роль d-орбиталей в образовании гипервалентных соединений. В разд. 3.12,б показано, как можно объяснить образование гипервалентных соединений без участия d-орбиталей.

Гипервалентность, т. е. связывание большего числа атомов, чем необходимо для образования октета валентных электронов, и расширенный октет в резонансных структурах — явления, характерные для элементов следующих за вторым периодов.

3.2. Свойства связей и структура

Некоторые свойства связей приблизительно одинаковы в различных соединениях. Так, если известна прочность связи O—H в молекуле H_2O, то с определенной уверенностью можно использовать это же значение для связи O—H в интересующей нас молекуле CH_3OH. Ниже подробнее рассмотрены две самые важные характеристики химических связей — длина и прочность.

а) Длина связи

Равновесная длина связи в молекуле — это расстояние между ядрами двух связанных атомов[1]. В настоящее время в литературе существует обширная и достаточно надежная информация о длинах связей; в большинстве случаев данные получены рентгенографическими методами. Равновесная длина связи в молекуле в газовой фазе обычно определяется по данным инфракрасной или микроволновой спектроскопии, а также электронографии. Некоторые типичные значения длин связей приведены в табл. 3.3.

В первом приближении равновесную длину связи можно разделить на вклады от каждого из связанных атомов. Вклад каждого атома в ковалентную связь называется **ковалентным радиусом** элемента (**10**) (табл. 3.4). Ковалентные

[1] Когда будет введено понятие кривой потенциальной энергии молекулы (разд. 3.4), станет ясно, что равновесная длина связи соответствует минимуму потенциальной энергии молекулы.

Таблица 3.3. Длины связей

	R_e, Å		R_e, Å
H_2^+	1,06	N_2	1,09
H_2	0,74	O_2	1,21
HF	0,92	F_2	1,44
HCl	1,27	Cl_2	1,99
HBr	1,41	I_2	2,67
HI	1,60		

Herzberg G., Spectra of diatomic molecules. Van Nostrand, Princeton, 1950.

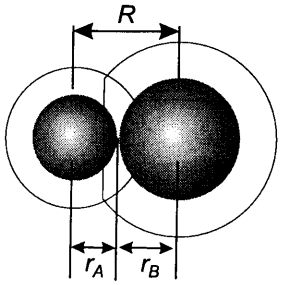
радиусы можно использовать для предсказания длины связи. Например, для P—N: 1,10 Å + 0,74 Å = 1,84 Å; экспериментальное значение длины связи P—N близко к 1,8 Å для целого ряда соединений. Когда это возможно, следует использовать экспериментальные значения длин связей, а ковалентные радиусы полезны для первичной оценки, когда экспериментальные данные недоступны.

Ковалентные радиусы изменяются в периодической системе во многом так же, как металлические и ионные радиусы (разд. 1.8,а), и по тем же причинам; самые маленькие ковалентные радиусы (если не учитывать водород) имеют фтор и его соседи. Ковалентные радиусы приблизительно равны расстоянию между ядрами, когда внутренние электронные оболочки атомов касаются друг друга: валентные электроны стягивают два атома до тех пор, пока силы отталкивания не становятся доминирующими. Ковалентный радиус выражает степень сближения связанных атомов; а степень сближения несвязанных атомов соседних молекул, находящихся в контакте, выражает вандерваальсов ради-

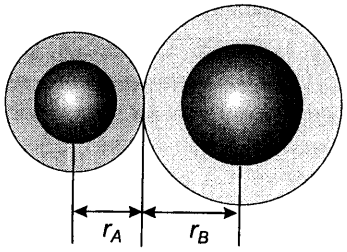
Таблица 3.4. Ковалентные радиусы (Å)[a]

H			
0,37			
C	**N**	**O**	**F**
0,77 (1)	0,74 (1)	0,66 (1)	0,64
0,67 (2)	0,65 (2)	0,57 (2)	
0,60 (3)			
Si	**P**	**S**	**Cl**
1,18 (1)	1,10	1,04 (1)	0,99
		0,95 (2)	
Ge	**As**	**Se**	**Br**
1,22 (1)	1,21	1,04	1,14
	Sb	**Te**	**I**
	1,41	1,37	1,33

[a] Приведены значения для одинарных связей, кроме тех случаев, где порядок связи указан в скобках.



10 Ковалентный радиус



11 Вандерваальсов радиус

ус, который соответствует расстоянию между ядрами соседних атомов, когда их валентные оболочки находятся в несвязывающем контакте (**11**). Радиусы Ван-дер-Ваальса чрезвычайно важны при рассмотрении следующих проблем: упаковка молекул в молекулярных кристаллах; конформации маленьких, но гибких молекул; форма биологических макромолекул.

б) Прочность связи

Удобной термодинамической характеристикой прочности связи AB является **энтальпия диссоциации** ΔH°(A–B), т. е. стандартная энтальпия реакции

$$\mathrm{A{-}B(г.)} \longrightarrow \mathrm{A(г.)} + \mathrm{B(г.)}$$

Средняя энтальпия связи B — это средняя величина энтальпий диссоциации, взятых из серии значений для связи A–B в различных молекулах (табл. 3.5).

С помощью значений энтальпии связи можно оценить энтальпии реакции. Однако всегда, когда возможно, следует использовать термодинамические данные для конкретного соединения, а не усредненные значения, так как последние могут ввести в заблуждение. Например, энтальпия связи Si–Si изменяется в пределах от 226 кДж/моль в Si_2H_6 до 322 кДж/моль в $Si_2(CH_3)_6$. Значения, приведенные в табл. 3.5, лучше рассматривать как данные на «крайний случай»: они могут быть использованы для грубой оценки энтальпий реакций, когда энтальпии образования или экспериментальные энтальпии связей недоступны.

Прочность связи характеризуется энтальпией диссоциации. Значения энтальпий диссоциации могут быть использованы для оценки энтальпии реакции.

Пример 3.4. ***Приблизительные оценки на основе энтальпии связи.***
Оцените энтальпию реакции образования SF_6(г.) из SF_4(г.), если известно, что средние энтальпии связей в молекулах F_2, SF_4, SF_6 равны +158, +343, +327 кДж/моль соответственно при 25°C.

Ответ. Уравнение рассматриваемой реакции:

$$\mathrm{SF_4(г.)} + \mathrm{F_2(г.)} \longrightarrow \mathrm{SF_6(г.)}$$

1 моль связей F–F и 4 моль связей S–F в SF_4 должны разорваться с соответствующим изменением энтальпии $158 + 4 \cdot 343 = +1530$ кДж. Затем должны образоваться 6 связей S–F в SF_6. Соответствующее изменение энтальпии равно $6 \cdot (-327) = -1962$ кДж. Суммарное изменение энтальпии равно

$$\Delta H^\circ = +1530 \text{ кДж} - 1962 \text{ кДж} = -432 \text{ кДж}$$

Следовательно, реакция сильно экзотермична. Экспериментальное значение равно −434 кДж.

Вопрос 3.4. Оцените энтальпию образования H_2S из S_8 (циклическая молекула) и H_2.

в) Закономерности в изменении энтальпии связи для элементов *p*-блока

Закономерность в изменении энтальпии связи для элементов *p*-блока может быть сформулирована следующим образом:

- Для элемента E, который не имеет неподеленных пар, энтальпия связи E–X уменьшается при движении сверху вниз по группе.

Например:

	B, кДж/моль
C–C	347
Si–C	301
Ge–C	242

Таблица 3.5. Средние значения энтальпий связи (кДж/моль)[a)]

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(1)									
		612(2)									
		518(a)									
N	388	305(1)	163(1)								
		613(2)	409(2)								
		890(3)	946(3)								
O	463	360(1)	157	146(1)							
		743(2)		497(2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322(1)									201	
Si	318			466							226

[a)] Значения приведены для одинарных связей, кроме тех случаев, когда кратность связи указана в скобках, буквой (а) отмечена ароматическая связь.

Еще одна общая закономерность:

- Для элементов, имеющих неподеленные пары, энтальпия связи уменьшается вниз по группе, но для первого элемента группы имеет аномальное значение (меньше, чем для элемента третьего периода).

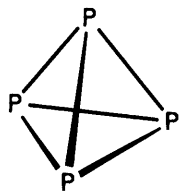
Например:

	B, кДж/моль		B, кДж/моль
N–O	163	C–Cl	326
P–O	368	Si–Cl	401
As–O	330	Ge–Cl	339
		Sn–Cl	314

Относительную слабость связей, образуемых элементами второго периода, имеющими неподеленные пары электронов, часто объясняют отталкиванием между близко расположенными неподеленными парами соседних атомов.

Ряд особенностей элементов p-блока может быть интерпретирован с помощью величин энтальпии связи. Например, энтальпия диссоциации газообразного BO составляет 788 кДж/моль, в то время как энтальпия одинарной связи B–O равна 523 кДж/моль. Из этого следует, что связь в BO должна быть двойной или даже тройной. Хотя нециклические алканы с числом атомов C меньше четырех термодинамически устойчивы к разложению на элементы, их кремниевые аналоги силаны Si_nH_{2n+2} нестабильны и разлагаются на Si(тв.) и H_2(г.). Это различие объясняется слабостью связи Si–H по сравнению со связью H–H в H_2. Поскольку связь Cl–Cl в Cl_2 слабее, чем связь H–H в H_2, а связь Si–Cl сильнее, чем Si–H, можно ожидать, что соединения с формулой Si_nCl_{2n+2} существуют, и они действительно известны до $n = 10$.

Закономерность в изменении прочности связи для атомов с неподеленными электронными парами иллюстрирует одинарная связь P–P, для которой $B = 200$ кДж/моль, в то время как для связи N–N $B = 165$ кДж/моль. Однако азот образует значительно более сильные кратные связи, чем фосфор. Это различие объясняет тот факт, что фосфор существует в виде молекулы P_4 (**12**), а азот — в виде молекулы N_2 (:N≡N:). Существенное различие в энтальпиях одинарной и тройной связей азота объясняет также редкие случаи **катенации**, т. е. образования цепей из атомов одного элемента в его соединениях. Так, гидразин $H_2N–NH_2$ является термодинамически неустойчивым



12 P_4

соединением (стандартная энергия Гиббса его образования +149 кДж/моль), а аналоги дальнейших членов ряда алканов для азота неизвестны.

Подобные различия наблюдаются и для элементов группы 16/VI. Энтальпия одинарной связи S–S больше, чем одинарной связи O–O (263 кДж/моль и 142 кДж/моль соответственно). Однако энтальпия двойной связи в молекуле O_2 значительно больше, чем в S_2 (498 кДж/моль и 431 кДж/моль соответственно). Это различие объясняет, почему элементарная сера образует кольца или цепи с одинарными связями, в то время как кислород существует в виде двухатомных молекул. Кроме того, катенация серы приводит к образованию полисульфид-ионов $[S–S–S]^{2-}$ и $[S–S–S–S–S]^{2-}$, а полиоксид-ионы, кроме O_2^{2-}, нестабильны.

Поучительным примером применения понятия энтальпии связи служит вопрос о существовании **субвалентных соединений**, т. е. молекул, в которых образуется связей меньше, чем положено по правилу валентности, например PH_2. Это соединение термодинамически устойчиво по отношению к разложению на составляющие его атомы, но оно склонно к распаду по следующему механизму[1]:

$$3PH_2(г.) \longrightarrow 2PH_3(г.) + \frac{1}{4}P_4(тв.)$$

Объяснение самопроизвольного протекания этой реакции кроется в силе связей P–P в твердом элементарном фосфоре (P_4). В исходном веществе, как и в продуктах реакции, шесть связей P–H, но в нем отсутствуют связи P–P.

Для элементов E, которые не имеют неподеленных электронных пар, энтальпия связи E–X уменьшается при движении сверху вниз по группе. Для элементов, которые имеют неподеленные пары, энтальпия связи E–X обычно увеличивается между вторым и третьим периодами и затем уменьшается при движении сверху вниз по группе.

г) Электроотрицательность и энтальпия связи

Понятие электроотрицательности χ было введено в разд. 1.8,г, она характеризует стремление атома химического элемента притягивать электроны, когда он входит в состав соединения. Чем больше различие в электроотрицательности между двумя элементами A и B, тем более ионный характер имеет связь A–B.

Определение понятия электроотрицательности по Полингу основано на энергии образования связей. Он предположил, что избыточная энергия Δ связи A–B по сравнению со средней энергией связей A–A и B–B свидетельствует о присутствии ионной компоненты в ковалентном связывании. Он определил разницу в значениях электроотрицательности как

$$|\chi_П(A) - \chi_П(B)| = 0{,}102(\Delta)^{1/2} \qquad (2a)$$

[1] Эта реакция относится к реакциям диспропорционирования: 3P(II) ⟶ 2P(III) + P(0) (см. разд. 6.8).

где

$$\Delta = B(\text{A}-\text{B}) - \frac{1}{2}\{B(\text{A}-\text{A}) + B(\text{B}-\text{B})\} \text{ кДж/моль} \qquad (2б)$$

а $B(\text{X}-\text{Y})$ — средняя энтальпия связи X—Y. Таким образом, если энтальпия связи A—B отличается значительно от среднего значения энтальпий неполярных связей A—A и B—B, это позволяет сделать предположение о существенном вкладе ионной составляющей в волновую функцию и, следовательно, о большом различии в электроотрицательности между двумя атомами.

Некоторая сложность возникает из-за того, что электроотрицательность, определенная по Полингу, увеличивается с повышением степени окисления элемента. Значения в табл. 1.8 приведены для максимальной степени окисления элементов. Электроотрицательность по Полингу используется для оценки энтальпии связи между элементами с различной электроотрицательностью и для качественной оценки полярности связи.

Определение электроотрицательности по Полингу основано на энтальпии связей; оно используется для оценки энтальпии и полярности связей.

3.3. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки

Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) — это простое расширение идей Льюиса, но она оказалась удивительно полезна для предсказания формы многоатомных молекул. Теория основана на предположениях, сделанных Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом в 1940 г., позднее она была расширена и изложена на более современном уровне Р. Гиллеспи и Р. Найхолмом[1].

а) Основные формы

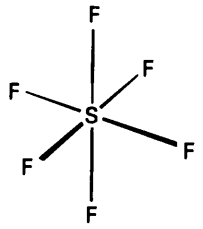
Первое предположение модели ОЭПВО состоит в том, что области повышенной электронной плотности, т. е. поделенные и неподеленные пары или электроны кратных связей, располагаются максимально далеко друг от друга, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Например, четыре такие области электронной плотности будут лежать по вершинам правильного тетраэдра, пять — по вершинам тригональной бипирамиды и т. д. (табл. 3.6). Так, молекула SF_6 с шестью одинарными связями центрального атома S предположительно (да и на самом деле) имеет форму октаэдра (**13**), а молекула PCl_5 с пятью одинарными связями — тригональной бипирамиды (**14**).

[1] Для подробного ознакомления с современным подходом к модели ОЭПВО см. [*Гиллеспи Р., Харгиттаи И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Пер. с англ.— М.: Мир, 1992]. Расширенное обсуждение вопроса о распределении электронной плотности в молекулах и его роли в определении их формы дано в [*Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Пер. с англ. — М.: Мир, 2001]. См. также [*Bader R. F. W., Gillespie R. J., MacDougall P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **110**, 7329 (1998)].

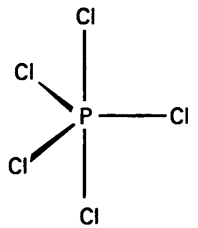
Таблица 3.6. Основные геометрические формы расположения электронных пар согласно модели ОЭПВО

Число электронных пар	*Геометрическая форма*
2	Линейная
3	Плоская треугольная
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр

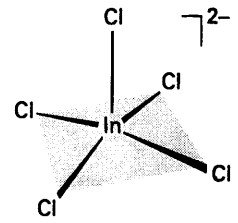
Хотя расположение областей повышенной электронной плотности (и поделенных, и неподеленных пар) обусловливает форму молекулы, но *название* формы определяется расположением атомов, а не расположением областей повышенной электронной плотности (табл. 3.7). Например, молекула NH_3 имеет четыре электронные пары, расположенные тетраэдрически, но одна из них неподеленная, поэтому сама молекула имеет форму тригональной пирамиды. Рядом с одной из вершин пирамиды (атом N) располагается неподеленная электронная пара. Аналогично, молекула H_2O имеет тетраэдрическое расположение электронных пар, но, поскольку две пары неподеленные, молекула имеет угловую форму.



13 SF_6



14 PCl_5

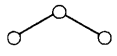
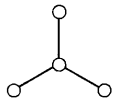
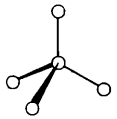
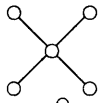
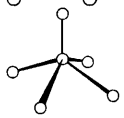
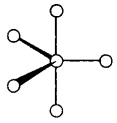
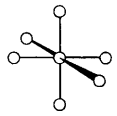


15 $[InCl_5]^{2-}$

Согласно модели ОЭПВО кратные связи тоже рассматриваются просто как области повышенной электронной плотности. Следовательно, для молекулы O=C=O линейную структуру можно предсказать на основании того, что атом C имеет две области повышенной электронной плотности, которые расположены линейно. Этот подход избавлен от трудностей, с которыми сталкивается теория резонанса. Так, обе льюисовские структуры SO_4^{2-} (та, где атом S имеет октет валентных электронов и все связи S—O одинарные, и та, где расширенный октет с двумя двойными связями S=O и двумя одинарными S—O) предположительно будут тетраэдрическими.

Из того факта, что модель ОЭПВО чрезвычайно успешно используется, вовсе не следует, что существуют твердые доказательства именно такого расположения электронных пар, на котором она основана. Более того, некоторые основные геометрические формы молекул характеризуются ненамного меньшим отталкиванием, чем возможное альтернативное расположение атомов, и моле-

Таблица 3.7. Описание геометрии молекул

Линейная		HCN, CO_2
Угловая		H_2O, O_3, NO_2^-
Плоская треугольная		BF_3, SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-}
Тригональная пирамида		NH_3, SO_3^{2-}
Тетраэдр		CH_4, SO_4^{2-}, NSF_2[a]
Плоский квадрат		XeF_4
Квадратная пирамида		$Sb(Ph)_5$
Тригональная бипирамида		PCl_5(г.), SOF_4[a]
Октаэдр		SF_6, PCl_6^-, $IO(OH)_5$[a]

[a] Приблизительная форма.

кула может иметь эту альтернативную форму, если существуют другие вклады в энергию, понижающие общую энергию молекулы. Например, квадратно-пирамидальное расположение связей лишь ненамного выше по энергии, чем тригонально-бипирамидальное, и существует несколько примеров такой конфигурации (**15**). Основную форму для семи областей повышенной электронной плотности предсказать не так легко, потому что много различных конформаций имеет близкую энергию. Неподеленные электронные пары в меньшей степени влияют на форму молекулы, если принадлежат тяжелым элементам *p*-блока. Например, ионы SeF_6^{2-} и TeF_6^{2-} имеют октаэдрическое строение, несмотря на присутствие неподеленной пары на атомах Se и Te. Неподеленная пара, которая не влияет на геометрическое строение молекулы, называется **стереохимически инертной.**

Модель ОЭПВО предполагает, что области с повышенной электронной плотностью располагаются максимально далеко друг от друга, а геометрическая форма молекулы определяется расположением атомов в полученной структуре.

б) Модификации основных геометрических форм

Число электронных пар определяет основную геометрическую форму молекулы, для ее уточнения необходимо учесть различия в электростатическом отталкивании между поделенными и неподеленными парами. Сила отталкивания в общем случае уменьшается в следующем порядке:

неподеленная пара/неподеленная пара
↓
неподеленная пара/поделенная пара
↓
поделенная пара/поделенная пара

Самое простое объяснение более сильного отталкивания неподеленной пары сводится к тому, что она расположена в среднем ближе к ядру, чем поделенные пары, поэтому отталкивает другие электронные пары сильнее. Однако истинная причина этого неизвестна. Из приведенного выше ряда следует, что при выборе между экваториальным и аксиальным положением неподеленной электронной пары в тригональной бипирамиде, она занимает экваториальное положение, так как при этом меньше отталкивается поделенными парами (рис. 3.2).

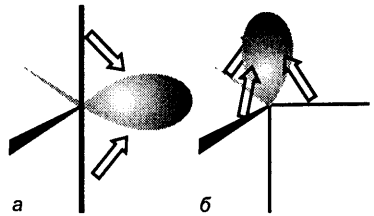
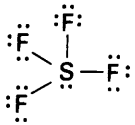


Рис. 3.2. В модели ОЭПВО в тригональной бипирамиде неподеленная электронная пара в экваториальном положении сильно взаимодействует с двумя поделенными парами (*а*), а в аксиальном положении — с тремя поделенными парами (*б*). Первая конфигурация обычно имеет более низкую энергию.

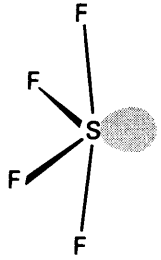
Пример 3.5. ***Применение теории ОЭПВО для предсказания геометрии молекул.*** Предскажите форму молекулы SF_4.

Ответ. Сначала нарисуем льюисовскую структуру для SF_4 (**16**). Эта структура имеет пять электронных пар вокруг центрального атома, и они расположены по вершинам тригональной бипирамиды. Отталкивание неподеленной электронной пары минимально, если она занимает экваториальную позицию, так как при этом она сильно взаимодействует только с двумя аксиальными поделенными парами. В противном случае она сильно взаимодействует с тремя экваториальными поделенными парами. Связи S—F отклоняются от неподеленной электронной пары, образуя молекулярную форму, которая похожа на качели (аксиальные связи образуют «доску» качелей, а экваториальные — их «опору» (**17**)).

Вопрос 3.5. Предскажите форму молекулы XeF_2.



16 SF_4



17 SF_4

Угол между связями O—H в молекуле H_2O должен быть немного меньше, чем в тетраэдре (109,5°), так как две неподеленные пары стремятся отодвинуться друг от друга. Это подтверждается экспериментальными данными (104,5°). Аналогичный эффект наблюдается для связей N—H, угол между которыми в молекуле NH_3 равен 107°. А ион NH_4^+, в котором все четыре связи эквивалентны, имеет правильную тетраэдрическую конфигурацию.

Неподеленные электронные пары отталкиваются сильнее, чем поделенные.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод валентных связей (ВС) был первой квантовомеханической теорией связи, его можно рассматривать как выражение идей Льюиса в терминах волновой механики. Развитие компьютерной техники вытеснило его методом молекулярных орбиталей, но многие термины и некоторые идеи метода ВС еще используются.

3.4. Молекула водорода

Двухэлектронная волновая функция для двух изолированных атомов водорода записывается в виде $\psi = \phi_A(1)\phi_B(2)$, где ϕ_J — 1s-орбиталь атома H с индексом J. Когда атомы сближаются, невозможно узнать, какой электрон, первый или второй, находится в атоме A. Совершенно равноправна запись $\psi = \phi_A(2)\phi_B(1)$, в которой второй электрон находится в атоме A, а первый электрон — в атоме B. Согласно квантовой механике, когда два состояния равновероятны, истинное состояние описывается суперпозицией волновых функций каждой конфигурации, поэтому состояние молекулы характеризуется линейной комбинацией

$$\psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \qquad (3)$$

Эта функция — ненормированная волновая функция для связи H—H по методу ВС. Образование связи можно наглядно представить как высокую вероятность того, что два электрона находятся между двумя ядрами и, следовательно, связывают их вместе. Более формально можно сказать, что происходит интерференция волнового состояния $\psi = \phi_A(1)\phi_B(2)$ и состояния $\psi = \phi_A(2)\phi_B(1)$, и

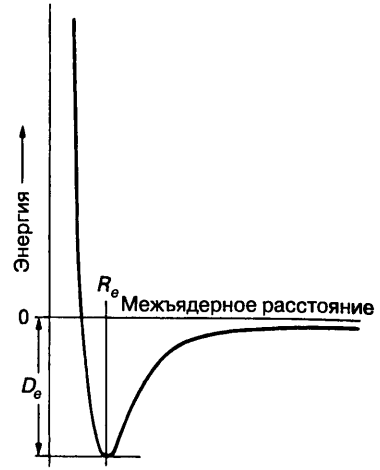


Рис. 3.3. Кривая потенциальной энергии молекулы, показывающая, как полная энергия молекулы (для неподвижных ядер) меняется в зависимости от изменения межъядерного расстояния. Энергия изолированных атомов принимается равной нулю.

значение результирующей волновой функции ψ в межъядерном пространстве повышается. В соответствии с принципом Паули волновая функция уравнения (3) может описывать только электроны со спаренными спинами, поэтому в методе ВС только спаренные электроны могут участвовать в связывании.

Электронное распределение, описываемое уравнением (3), называется **σ-связью**. σ-Связь имеет цилиндрическую симметрию по отношению к оси, проходящей через ядра атомов, и участвующие в ней электроны имеют нулевой орбитальный угловой момент относительно этой оси. **Кривая потенциальной энергии** молекулы H_2 — это кривая, показывающая зависимость энергии молекулы от расстояния между ядрами; она рассчитывается путем изменения межъядерного расстояния R и оценки энергии для каждого значения расстояния (рис. 3.3). По мере того как расстояние между двумя изолированными атомами H приближается к значению длины связи, энергия системы понижается, при этом каждый электрон свободен мигрировать к другому атому. Однако дальнейшему понижению энергии препятствует усиление электростатического отталкивания между двумя положительно заряженными ядрами. Этот положительный вклад в энергию растет с уменьшением R. Следовательно, кривая полной потенциальной энергии проходит через минимум и стремится к большим положительным значениям при маленьких межъядерных расстояниях. Значение энергии, соответствующее минимуму, обозначается D_e. Чем глубже минимум, тем сильнее связаны атомы друг с другом. Крутизна кривой показывает, как быстро меняется энергия молекулы при увеличении и уменьшении длины связи. Таким образом, крутизна кривой определяет частоту колебательного движения молекулы (разд. 4.8).

В методе валентных связей волновая функция электронной пары формируется путем наложения волновых функций для отдельных фрагментов молекулы, как представлено в уравнении (3). Кривая потенциальной энергии молекулы показывает изменение молекулярной энергии в зависимости от расстояния между ядрами.

3.5. Гомоядерные двухатомные молекулы

Такое же описание применимо и для более сложных **гомоядерных двухатомных молекул**, в состав которых входят два атома одного и того же элемента (например, молекула азота N_2). Для описания строения молекулы N_2 по методу валентных связей рассматривается конфигурация валентной электронной оболочки каждого атома. Как известно из разд. 1.7, валентная оболочка атома азота описывается следующим образом: N $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Если выбрать в качестве оси, проходящей через ядра атомов, ось z, тогда можно изобразить p_z-орбиталь одного атома, перекрывающейся с p_z-орбиталью другого атома, как показано на рис. 3.4, а $2p_x$- и $2p_y$-орбитали расположены перпендикулярно этой оси. σ-Связь образуется за счет спаривания электронов двух противоположно направленных p-орбиталей. Эта пространственная волновая функция описывается уравнением (3), но в роли ϕ_A и ϕ_B теперь выступают $2p_z$-орбитали.

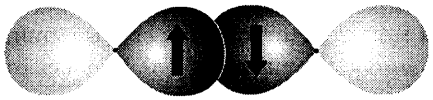


Рис. 3.4. Образование σ-связи по методу ВС как следствие спаривания электронов от двух образующих связь орбиталей с последующим их перекрыванием.

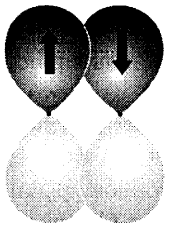


Рис. 3.5. Образование π-связи по методу ВС, когда два неспаренных электрона соседних орбиталей спариваются с последующим перекрыванием орбиталей.

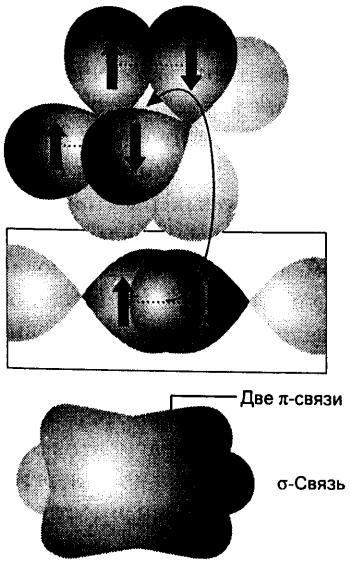


Рис. 3.6. Описание молекулы азота по методу ВС: два электрона образуют σ-связь, а оставшиеся две пары образуют π-связи. В линейных молекулах, где не определено направление осей x и y, электронная плотность π-связей имеет цилиндрическую симметрию относительно оси, проходящей через ядра атомов.

Оставшиеся $2p$-орбитали не могут образовать σ-связи, так как не обладают цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей ядра. Вместо этого электроны, находящиеся на них, образуют **π-связи**. π-Связи образуются путем спаривания электронов двух параллельно расположенных и одинаково направленных p-орбиталей (рис. 3.5). Связь названа так потому, что при взгляде вдоль оси, соединяющей ядра, она очень похожа на p-орбиталь. Электрон, участвующий в π-связи, имеет единичный орбитальный угловой момент относительно оси, проходящей через ядра.

В молекуле N_2 существуют две π-связи: одна из них образуется при спаривании электронов двух соседних $2p_x$-орбиталей, а другая — двух $2p_y$-орбиталей. Полный набор связей в молекуле N_2 таков: одна σ-связь и две π-связи (рис. 3.6), что соответствует льюисовской структуре :N≡N: для азота.

Согласно методу ВС образование двухатомных молекул происходит путем спаривания электронов, которые находятся на орбиталях одинаковой симметрии, принадлежащих разным атомам, с образованием σ- и π-связей.

3.6. Многоатомные молекулы

Каждая σ-связь в многоатомной молекуле образуется за счет спаривания электронов любых соседних атомных орбиталей, обладающих цилиндрической симметрией относительно оси, проходящей через ядра рассматриваемых атомов. π-Связи также образуются путем спаривания электронов, занимающих соседние атомные орбитали соответствующей симметрии.

Рассмотрим строение молекулы H_2O с точки зрения метода ВС. Электронная конфигурация валентной оболочки атома O $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Два неспаренных электрона на $2p$-орбиталях O могут спариваться с электронами на $1s$-орбиталях атомов H, и каждая комбинация приводит к образованию σ-связи (каждая σ-связь имеет цилиндрическую симметрию относительно оси, проходящей через ядра атомов O и H). $2p_y$- и $2p_z$-Орбитали расположены под углом 90° друг к другу, поэтому две σ-связи тоже направлены под углом 90° друг к другу (рис. 3.7). Можно предположить, что молекула H_2O угловая, как и есть на самом деле. Однако теория предсказывает угол между связями 90°, в то время как он равен 104,5°. Аналогично, чтобы предсказать строение молекулы аммиака, нужно отметить, что в соответствии с конфигурацией валент-

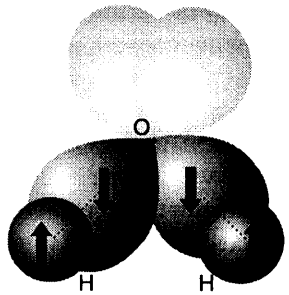


Рис. 3.7. Описание строения молекулы H_2O по методу ВС. В данной молекуле образуются две σ-связи путем спаривания электронов $2p$-орбиталей атома O и $1s$-орбиталей атомов H. Угол между связями в соответствии с этой простейшей моделью равен 90°.

ной электронной оболочки атома N, описанной ранее, три атома водорода могут образовать связи с тремя наполовину заполненными $2p$-орбиталями азота. Последние расположены перпендикулярно друг другу, поэтому можно предположить, что молекула имеет форму тригональной пирамиды с углом 90° между связями. Молекула аммиака действительно имеет такое строение, однако угол между связями равен 107°. Причина такого искажения обсуждается ниже.

а) Возбуждение

Очевидный недостаток метода валентных связей проявляется в невозможности объяснить, почему углерод, как правило, четырехвалентен, т. е. способен образовать четыре связи. Основное состояние атома углерода описывается конфигурацией $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, которая предполагает, что атом углерода может образовать только две связи, а не четыре. Этот недостаток преодолевается с помощью предположения, что возможно **возбуждение**, т. е. перескок электрона на орбиталь с более высокой энергией. Хотя такой переход электрона требует затраты энергии, он имеет смысл, если дает возможность получить в итоге выигрыш в энергии за счет образования более прочных связей или большего их числа. Такое возбуждение — не реальный процесс, когда атом каким-то образом переходит в возбужденное состояние, а потом образует связи; это просто вклад в общее изменение энергии, которое сопровождает образование связей.

В углероде, например, переход $2s$-электрона на $2p$-орбиталь может быть записан как переход к конфигурации $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ с четырьмя неспаренными электронами на разных орбиталях. Эти электроны могут спариваться с четырьмя электронами на орбиталях, предоставляемых четырьмя другими атомами (например, $1s$-орбитали четырех атомов H в молекуле CH_4), и, следовательно, образовывать четыре σ-связи. Выигрыш в энергии при образовании четырех связей вместо двух (для исходного атома) значительно превышает расход энергии на возбуждение электрона. Переход электрона на орбиталь с более высокой энергией и образование четырех связей — это характеристическая особенность атомов углерода (и родственных ему элементов группы 14/IV), потому что энергия, затрачиваемая на возбуждение, чрезвычайно мала: электрон переходит с полностью занятой $2s$-орбитали на вакантную $2p$-орбиталь, при этом для него уменьшается эффект электрон-электронного отталкивания.

В многоатомных молекулах каждая связь описывается волновой функцией из уравнения (3); возбуждение электронов может осуществляться в том случае, если в результате образуется большее число связей и общая энергия понижается.

б) Гибридизация

Описание связи в молекулах AB_4 группы 14/IV все еще неполно, потому что очевидно присутствие в молекуле трех σ-связей одного типа (образуемых из ϕ_B- и ϕ_{A2p}-орбиталей) и четвертой σ-связи, имеющей совершенно другой характер (образованной из ϕ_B- и ϕ_{A2s}-орбиталей), в то время как все экспериментальные величины (длина связи, прочность связи и форма) свидетельствуют об эквивалентности всех четырех связей A—B.

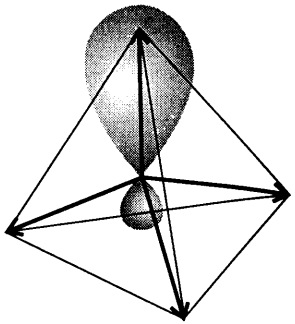


Рис. 3.8. Четыре эквивалентные sp^3-гибридные орбитали. Каждая направлена к вершине правильного тетраэдра.

Этот вопрос можно разрешить, если предположить, что распределение электронной плотности в возбужденном атоме соответствует такому состоянию, когда каждый электрон занимает **гибридную орбиталь**, промежуточную между A$2p$- и A$2s$-орбиталями. Образование гибридных орбиталей можно понять, используя аналогию с волнами. Четыре орбитали расходятся от ядра, как волны на поверхности озера от брошенного камня. При этом волны интерферируют, гася и усиливая друг друга. Так и электронная плотность четырех исходных орбиталей интерферирует, порождая новые орбитали.

Следующие линейные комбинации приводят к появлению четырех эквивалентных гибридных орбиталей:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z \qquad & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z \qquad & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \tag{4}$$

В результате интерференции исходных орбиталей каждая гибридная орбиталь состоит из большого облака, вытянутого по направлению к вершине правильного тетраэдра (рис. 3.8). Угол между осями, по которым направлены гибридные орбитали, — это тетраэдрический угол, $\arccos(-1/3) = 109{,}47°$. Поскольку каждая орбиталь составлена из одной s-орбитали и трех p-орбиталей, гибридизация данного типа называется **sp^3-гибридизацией**.

Теперь видно, как описание молекулы AB_4 в терминах метода ВС приводит к тетраэдрической молекуле, содержащей четыре эквивалентные связи. Каждая гибридная орбиталь возбужденного атома A содержит один неспаренный электрон; электрон с ϕ_B-орбитали может спариваться с одним из этих четырех электронов, образуя тетраэдрически направленные σ-связи. Поскольку все sp^3-гибридные орбитали имеют одинаковое строение, то все четыре σ-связи эквивалентны, за исключением их ориентации в пространстве.

Существенной особенностью гибридизации является то, что гибридные орбитали, как уже говорилось, имеют ярко выраженный направленный характер, т. е. характеризуются повышенной амплитудой в области между ядрами. Этот направленный характер является следствием интерференции между s-орбиталью и положительным облаком p-орбитали; в результате амплитуда в межъядерном пространстве повышается и прочность связи гибридной орбита-

Таблица 3.8. Некоторые типы гибридизации

Координационное число	*Геометрия*	*Тип гибридизации*
2	Линейная	sp, pd, sd
	Угловая	sd
3	Плоский треугольник	sp^2, p^2d
	Неправильный треугольник	spd
	Тригональная пирамида	pd^2
4	Тетраэдр	sp^3, sd^3
	Неправильный тетраэдр	spd^2, p^3d, pd^3
	Плоский квадрат	p^2d^2, sp^2d
5	Тригональная бипирамида	sp^3d, spd^3
	Тетрагональная пирамида	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Плоский пятиугольник	p^2d^3
6	Октаэдр	sp^3d^2
	Тригональная призма	spd^4, pd^5
	Тригональная антипризма	p^3d^3

Eyring H., Walter J., Kimball G. E., Quantum chemistry. Wiley, New York, 1944.

ли больше, чем s- и p-орбиталей по отдельности. Такое повышение прочности связи — это еще один фактор, который компенсирует энергию возбуждения.

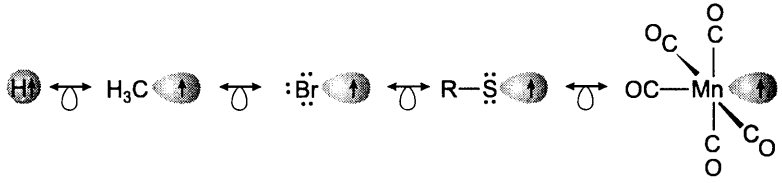
Для описания геометрии разных молекул на основе метода ВС используются гибридные орбитали различного состава. Так, sp^2-гибридизация используется, чтобы представить распределение электронной плотности, необходимое для образования треугольных плоских молекул или ионов (например, BF_3 и NO_3^-), а sp-гибридизация — для описания линейного распределения. В табл. 3.8 приведены типы гибридизации, используемые для описания различных вариантов распределения электронной плотности.

В методе ВС гибридные орбитали формируют, когда необходимо смоделировать распределение электронной плотности, используя атомные орбитали данного атома.

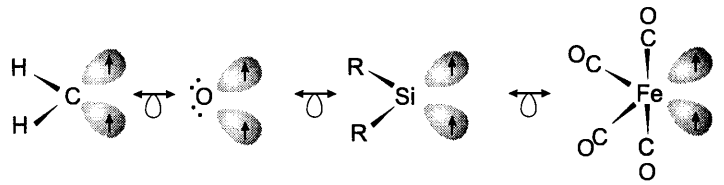
в) Изолобальность

Концепцию гибридизации можно использовать для того, чтобы находить аналогии в структуре явно неродственных молекул. Так, можно рассматривать молекулу $N(CH_3)_3$ как производную от молекулы NH_3 путем замещения каждого атома H группой CH_3. По существующей в настоящее время терминологии структурно аналогичные фрагменты называют **изолобальными**, а взаимосвязь между ними обозначается знаком  . Два фрагмента изолобальны, если их самые высокие по энергии орбитали имеют одинаковую симметрию (например, σ-симметрия 1s-орбитали атома H и sp^3-гибридных орбиталей атома C), близкие энергии и одинаковую заселенность электронами (по одному электрону на H1s- и Csp^3-орбиталях). Происхождение названия связано с английским словом «lobe» (доля, облако), так как гибридные орбитали в молекулярных фрагментах по форме похожи на облако. Концепция изолобальности служит удобным приемом для систематизации результатов наблюдений.

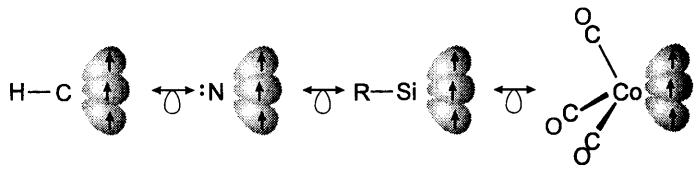
Во многих случаях для применения концепции изолобальности годится простая схема валентных связей[1]. Такая точка зрения позволяет выделить семейства изолобальных фрагментов, например:



где стрелка обозначает один неспаренный электрон (другие изолобальные фрагменты могут иметь два спаренных электрона на соответствующих орбиталях). Выделение такого семейства позволяет предположить по аналогии с молекулой H—H возможность образования таких молекул, как H_3C—Br и $(OC)_5Mn$—CH_3. Можно также выделить изолобальные фрагменты с двумя орбиталями, имеющими по одному электрону:

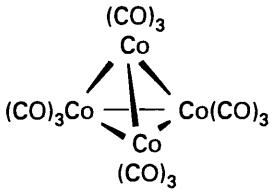


Сходным образом формируется ряд трехорбитальных изолобальных фрагментов:

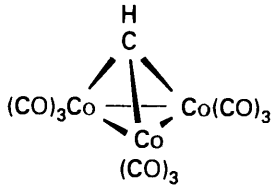


Существование указанных семейств позволяет предположить образование таких молекул, как *цикло*-C_4H_8, $O(CH_3)_2$ и $N(CH_3)_3$, которые можно построить из этих или аналогичных фрагментов. Все перечисленные соединения известны. Два других примера — комплексы $Co_4(CO)_{12}$ (**18**) и $Co_3(CO)_9CH$ (**19**). Однако изолобальные аналогии надо использовать с осторожностью, так как на их основе можно, например, постулировать существование молекул

[1] В методе молекулярных орбиталей изолобальность может быть использована при описании локализованных орбиталей.



18 $Co_4(CO)_{12}$



19 $Co_3(CO)_9CH$

$(OC)_5Mn{-}O{-}Mn(CO)_5$ и $(OC)_4Fe{=}Fe(CO)_4$, но оба эти соединения неизвестны. Изолобальные аналогии дают полезные корреляции и подсказки для синтеза новых молекул, но они не могут заменить экспериментальные данные.

Группы изолобальных молекулярных фрагментов могут быть использованы для предсказания типа связи.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Теперь можно обобщить описание атома с использованием *атомных* орбиталей и перейти к **молекулярным орбиталям**. В отличие от метода ВС при рассмотрении этих орбиталей полагают, что электроны принадлежат сразу всем атомам в молекуле и связывают их вместе. Как и прежде, концепция обсуждается на качественном уровне, показано, как в неорганической химии представляют электронное строение молекул.

3.7. Введение в теорию

В настоящее время почти все расчеты неорганических молекул проводятся в рамках метода молекулярных орбиталей (МО). Однако некоторые идеи метода ВС бывают важны для качественного обсуждения. Начнем с рассмотрения гомоядерных двухатомных молекул и двухатомных ионов. Представление о строении этих частиц позволит легко перейти к **гетероядерным двухатомным молекулам**, т. е. молекулам, состоящим из атомов разных элементов. Следующим шагом будет переход к многоатомным молекулам и твердым телам, содержащим огромное количество атомов или ионов. Рассматриваются также молекулярные фрагменты, например SF — двухатомная группа из молекулы SF_6 или двухатомная группа OO из молекулы H_2O_2, поскольку к связанным вместе парам атомов, которые представляют собой части больших молекул, применимы те же подходы.

а) Приближения, на которых основана теория

Как и при описании электронного строения атомов, принимается концепция **орбитального приближения**, т. е. предполагается, что волновая функция Ψ для N электронов в молекуле может быть записана как произведение N одноэлектронных функций ψ: $\Psi = \psi(1)\psi(2)\ldots\psi(N)$. Смысл этого выражения заключается в том, что первый электрон описывается волновой функцией $\psi(1)$, второй — волновой функцией $\psi(2)$ и т. д. Эти одноэлектронные функции и есть **молекулярные орбитали**. Как и для атомов, квадрат одноэлектронной волновой функции определяет вероятность распределения электрона в молекуле: электрон на молекулярной орбитали с большей вероятностью находится там, где орбиталь имеет бóльшую амплитуду, и совсем не может находиться там, где орбиталь проходит через узлы.

Следующее приближение обосновывается тем, что волновая функция электрона, находящегося близко от ядра, практически не отличается от атомной орбитали этого атома. Например, когда электрон находится близко к ядру атома H в молекуле, его волновая функция — это практически 1*s*-орбиталь данного атома. Следовательно, можно сконструировать приемлемое первое приближение для молекулярной орбитали как суперпозицию атомных орбиталей, предоставленных каждым атомом. Такое моделирование молекулярной орбитали называется **линейной комбинацией атомных орбиталей** (ЛКАО). Линейная комбинация — это сумма атомных орбиталей с различными весовыми коэффициентами.

В самом простом виде метод МО использует для образования молекулярных орбиталей только атомные орбитали электронов валентной оболочки. Так, молекулярные орбитали H_2 можно построить с использованием двух 1*s*-орбиталей водорода, по одной от каждого атома:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \tag{5}$$

В данном случае **базисный набор**, т. е. набор атомных орбиталей ϕ, из которых построена молекулярная орбиталь, состоит из двух 1*s*-орбиталей H: одна от атома A, другая от атома B. Коэффициенты c в линейной комбинации показывают, в какой степени каждая атомная орбиталь участвует в образовании молекулярной орбитали: чем больше значение c^2, тем больше вклад этой орбитали в молекулярную орбиталь.

Линейная комбинация, которая дает минимальную энергию для молекулы H_2, имеет одинаковые вклады от каждой 1*s*-орбитали ($c_A^2 = c_B^2$). В результате электроны на этой орбитали могут быть с равной вероятностью найдены около каждого ядра. В данном случае $c_A = c_B = 1$ и

$$\psi_+ = \phi_A + \phi_B \tag{6}$$

Комбинация, которая соответствует орбитали с более высокой энергией, также характеризуется равными вкладами двух 1*s*-орбиталей ($c_A^2 = c_B^2$), но коэффициенты имеют разный знак ($c_A = 1$, $c_B = -1$):

$$\psi_- = \phi_A - \phi_B \tag{7}$$

Относительные знаки коэффициентов в ЛКАО играют очень важную роль при определении энергии орбитали; они определяют характер интерференции атомных орбиталей в различных частях молекулы, т. е. увеличение или уменьшение электронной плотности в этих частях.

Следует сделать еще два замечания. Во-первых, как видно из изложенного выше, из двух атомных орбиталей можно построить две молекулярные орбитали. И в более общем случае можно построить из базисного набора N атомных

орбиталей N молекулярных орбиталей. Например, если использовать все четыре валентные орбитали каждого атома O в молекуле O_2, то из восьми атомных орбиталей можно построить восемь молекулярных орбиталей. Во-вторых, как и в атомах, в соответствии с принципом Паули, на каждой молекулярной орбитали может находиться только два электрона; если два электрона находятся на одной орбитали, то их спины должны быть спарены. Таким образом, в двухатомных молекулах, построенных из атомов элементов второго периода, существует восемь молекулярных орбиталей, которые могут быть заполнены электронами, и на них можно расположить не более 16 электронов.

Общая закономерность для значений энергии молекулярных орбиталей, образованных из N атомных орбиталей, состоит в том, что одна молекулярная орбиталь по энергии ниже, чем атомные орбитали исходных атомов, другая — выше, а остальные распределяются между ними.

N молекулярных орбиталей образуются при построении линейных комбинаций из N атомных орбиталей; электроны с большей вероятностью находятся на тех атомных орбиталях, которые имеют больший коэффициент в линейной комбинации. Каждая молекулярная орбиталь может быть занята двумя спаренными электронами.

б) Связывающие и разрыхляющие орбитали

Орбиталь ψ_+ — это пример **связывающей орбитали**. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится ниже, чем энергия изолированных атомов. В первом приближении при обсуждении химической связи связывающий характер ψ_+ объясняется интерференцией двух атомных орбиталей с одинаковыми по знаку амплитудами, что является причиной повышения амплитуды волновой функции между ядрами (рис. 3.9). Электрон, который занимает орбиталь ψ_+, с повышенной вероятностью находится в межъядерном пространстве и может сильнее взаимодействовать с обоими ядрами. Следовательно, **перекрывание орбиталей**, т. е. распространение одной орбитали в область, занимаемую другой, приводящее к повышению вероятности нахождения электрона в межъядерном пространстве, можно считать мерой прочности связи[1)].

Орбиталь ψ_- — пример **разрыхляющей орбитали**. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится выше, чем энергия отдельных атомов. Большая энергия электрона на этой орбитали возникает вследствие интерференции двух атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, при этом амплитуды волновых функций вычитаются и между двумя ядрами образуется узловая плоскость (рис. 3.10). Электроны, которые занимают орбиталь ψ_-, в значительной степени исключены из межъядерного пространства и вынуждены занимать энергетически менее выгодное положение. Как правило, энергия молекулярной орбитали в многоатомной молекуле тем выше, чем

[1)] Проблема прочности связи в рамках метода МО подробно обсуждается в [*Jean Y., Volatron F.*, An introduction to molecular orbitals (ed. J. K. Burdett). Oxford University Press, New York, 1993].

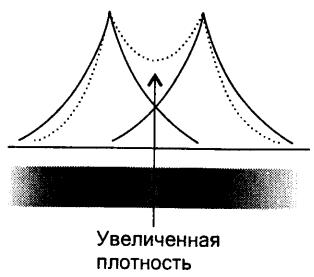


Рис. 3.9. Увеличение электронной плотности в межъядерной области в результате интерференции атомных орбиталей соседних атомов, имеющих одинаковые по знаку амплитуды.

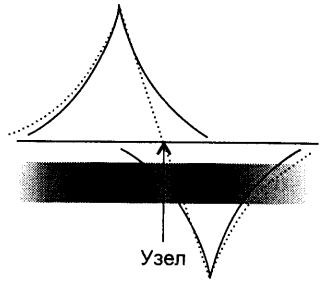


Рис. 3.10. Интерференция атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, приводящая к образованию узловой поверхности на разрыхляющей молекулярной орбитали.

больше на ней межъядерных узлов. Повышение энергии отражает все более и более полное вытеснение электронов из пространства между ядрами.

Взаимное расположение уровней энергии двух молекулярных орбиталей молекулы H_2 представлено на рис. 3.11; это пример **диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей**. Определить разницу в энергиях между двумя молекулярными орбиталями можно из данных абсорбционной спектроскопии, для молекулы H_2 наблюдается поглощение в области 11,4 эВ (соответствует длине волны 109 нм в ультрафиолетовой области спектра), его относят к переходу электрона со связывающей на разрыхляющую орбиталь. Энергия диссоциации молекулы H_2 равна 4,5 эВ, что определяет разницу по энергии между связывающей орбиталью и изолированными атомами.

В соответствии с принципом Паули число электронов на любой молекулярной орбитали ограничено двумя, причем спины этих двух электронов должны быть спарены ($\uparrow\downarrow$). Принцип Паули подчеркивает важность электронной пары при образовании связи в методе МО так же, как и в методе ВС: в контексте метода МО максимально два электрона могут занять орбиталь, дающую вклад в устойчивость молекулы. Молекула H_2, например, имеет более низкую энергию по сравнению с изолированными атомами, потому что два электрона занимают орбиталь ψ_+ и оба способствуют понижению энергии (как показано на рис. 3.11). Более слабую связь можно ожидать, если только один электрон

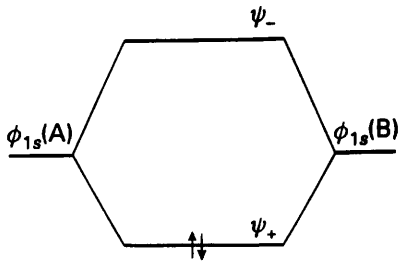


Рис. 3.11. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для H_2 и аналогичных молекул.

находится на связывающей орбитали, но тем не менее известно, что частица H_2^+ существует как короткоживущий ион в газовой фазе; его энергия диссоциации равна 2,6 эВ. Три электрона менее выгодны, чем два, так как третий электрон должен занять разрыхляющую орбиталь ψ_- и, следовательно, делать молекулу менее устойчивой. При наличии четырех электронов разрыхляющий эффект двух электронов на орбитали ψ_- компенсирует связывающий эффект электронов на орбитали ψ_+. В результате связывание отсутствует. Из этого следует, что четырехэлектронные молекулы, состоящие из атомов с одной только 1*s*-орбиталью, способной образовать связи, например He_2, не будут устойчивы относительно диссоциации на атомы.

Связывающие орбитали возникают вследствие интерференции атомных орбиталей соседних атомов, имеющих амплитуды одного знака; разрыхляющие орбитали — вследствие интерференции атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, что подтверждается наличием узловой поверхности между ядрами.

3.8. Гомоядерные двухатомные молекулы

Хотя строение двухатомных молекул рассчитывается без особых усилий с использованием стандартного программного обеспечения, ценность этих расчетов должна быть проверена экспериментально. Более того, понимание молекулярной структуры может быть часто достигнуто только с использованием экспериментальных данных. Одно из наиболее точных описаний электронного строения получают методом фотоэлектронной спектроскопии.

а) Фотоэлектронные спектры

Хотя ультрафиолетовые абсорбционные спектры оказались очень полезны для анализа электронного строения молекул, более сложных, чем H_2, более точное описание энергетических уровней молекулярных орбиталей можно получить, используя метод **ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии** (УФ-ФЭС), в котором электроны выбиваются со своих орбиталей в молекулах и определяется их энергия. В этом методе образец облучается «жестким» (высокочастотным) ультрафиолетовым излучением (обычно излучением возбужденных атомов He с энергией 21,2 эВ) и измеряется кинетическая энергия **фотоэлектронов**, т. е. выбитых электронов. Фотон с частотой ν имеет энергию $h\nu$. Если такой фотон выбивает из молекулы электрон с энергией ионизации I, то кинетическая энергия фотоэлектрона $E_к$ определяется как

$$E_к = h\nu - I \qquad (8)$$

Чем ниже энергия электрона в молекуле (т. е. чем более прочно связан он в молекуле), тем выше его энергия ионизации и, следовательно, меньше кинетическая энергия такого фотоэлектрона (рис. 3.12). Поскольку пики в фотоэлектронном спектре соответствуют различным значениям кинетической энергии фотоэлектронов, выбитых с разных орбиталей молекулы, спектр дает информацию об энергетических уровнях молекулярных орбиталей.

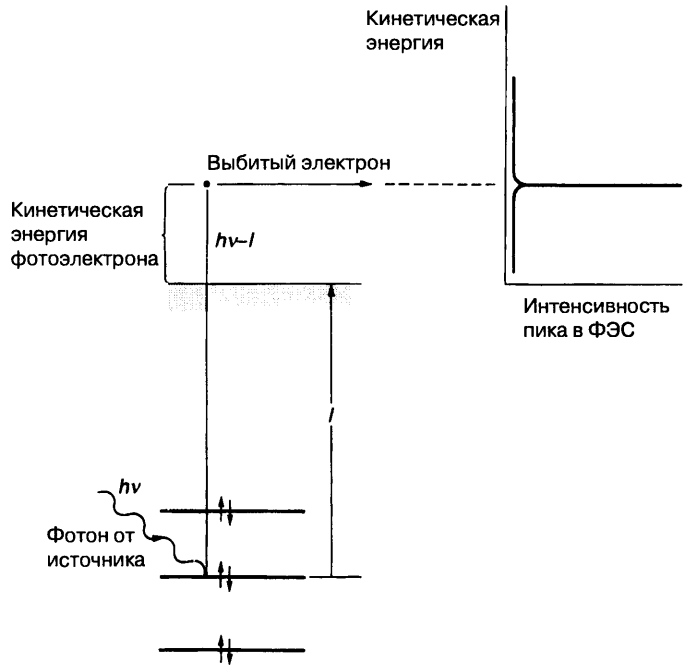


Рис. 3.12. Фотоэлектроный эксперимент. Фотон от источника имеет энергию $h\nu$; когда он выбивает электрон с энергией ионизации I, электрон приобретает кинетическую энергию $h\nu - I$. Спектрометр фиксирует количество электронов с различными значениями кинетической энергии.

На рис. 3.13 показан УФ-ФЭС спектр N_2. Как видно из рисунка, фотоэлектроны имеют набор дискретных значений энергии ионизации, близких к 15,6, 16,7 и 18,8 эВ. Этот набор энергий позволяет предположить структуру электронной оболочки молекулы. Все эти значения близки (но несколько выше) к значению энергии ионизации атома (14,5 эВ). Поскольку энергия ионизации соответствует удалению валентного электрона, модель структуры оболочки предполагает, что при образовании молекулы валентные электроны располагаются на молекулярных оболочках — аналогах атомных оболочек. Электроны на этих оболочках несколько различаются по энергии, с которой они связаны в молекуле. Линии, соответствующие самой низкой энергии ионизации в молекуле N_2 (близкие к 15,6 эВ), возникают благодаря фотоэлектронам, выбитым с самых высоких по энергии орбиталей молекулы (орбиталей, на которых электрон связан наиболее слабо). Более высокие энергии ионизации 16,7 и 18,8 эВ свидетельствуют о наличии молекулярных орбиталей с более низкой энергией (на которых находятся электроны, сильнее связанные с ядром) и о существовании похожего на лестницу расположения энергетических уровней в молекуле. Могут существовать еще более низкие по энергии орбитали, но УФ фотоны с энергией 21,2 эВ не могут выбить электроны с этих уровней, поэтому соответствующие им пики не наблюдаются в спектре.

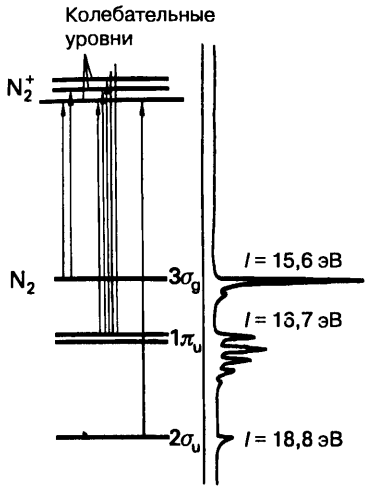


Рис. 3.13. УФ фотоэлектронный спектр молекулы N_2. Тонкая структура спектра возникает вследствие возбуждения колебаний в катионе, образующемся в результате выбивания электрона.

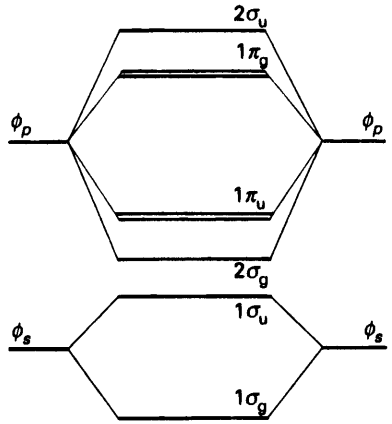


Рис. 3.14. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для гомоядерных двухатомных молекул элементов конца второго периода. Эта диаграмма применима для молекул O_2 и F_2.

Тонкая структура каждой группы линий в фотоэлектронном спектре — это результат колебательного возбуждения ионизованной молекулы после акта ионизации. Часть энергии фотонов от источника затрачивается на возбуждение колебаний, поэтому меньшая энергия переходит в кинетическую энергию фотоэлектронов. Каждый квант энергии, затраченный на возбуждение колебания, приводит к соответствующему понижению кинетической энергии фотоэлектрона. В результате фотоэлектроны имеют некоторый набор значений кинетической энергии, различающихся на величину, соответствующую кванту колебательной энергии.

Колебательная структура фотоэлектронного спектра может быть очень полезна для идентификации спектральной линии. Например, широкая колебательная структура появляется, когда электрон выбивается с орбитали, на которой он оказывает заметное влияние на ядра, так как в этом случае потеря электрона существенно влияет на состояние ядер. Если орбиталь имеет несвязывающий характер, фотоэлектрон оставляет силовое поле практически невозмущенным, поэтому колебательная структура выражена слабо.

Фотоэлектронные спектры фиксируют энергию ионизации электронов с различных молекулярных орбиталей и характеризуют энергии орбиталей.

б) Орбитали

Ниже будет рассмотрен вопрос о том, как метод МО объясняет данные, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии и другими методами (главным образом абсорбционной спектроскопией), которые используются для изучения двухатомных молекул. Как и для молекулы H_2, прежде всего нужно определить **минимальный базисный набор**, т. е. наименьший набор атомных орбиталей, с использованием которого могут быть построены молекулярные орбитали. Для двухатомных молекул элементов второго периода минимальный набор состоит из одной валентной s-орбитали и трех валентных p-орбиталей каждого атома, т. е. всего восемь орбиталей. Как отмечалось выше, N атомных орбиталей могут быть использованы для построения N молекулярных орбиталей. Далее показано, как минимальный набор из восьми орбиталей валентных оболочек атомов (по четыре на каждый атом) используется для построения восьми молекулярных орбиталей. Затем на основании принципа Паули предсказывается электронная конфигурация основного состояния молекул.

Энергетические уровни атомных орбиталей, которые образуют базисный набор, изображаются по обе стороны от диаграммы молекулярных орбиталей (рис. 3.14). **σ-Орбитали** образуются при перекрывании атомных орбиталей, которые имеют цилиндрическую симметрию относительно оси, соединяющей ядра (ее обычно принимают за ось z). Знак σ означает, что орбиталь имеет цилиндрическую симметрию. Орбитали на рис. 3.9 и 3.10 — это σ-орбитали. Таким образом, молекулярные σ-орбитали образуются из $2s$- и $2p_z$-орбиталей двух атомов, как показано на рис. 3.15. Из этих четырех орбиталей ($2s$- и $2p_z$-орбитали атома A и соответствующие орбитали атома B) с цилиндрической симметрией можно сконструировать четыре молекулярные σ-орбитали. Две из них связывающие и две разрыхляющие. Энергетическая диаграмма в целом похожа на приведенную на рис. 3.14, но трудно точно предсказать положение двух центральных орбиталей (орбитали обозначаются 1σ, 2σ, ..., начиная с орбитали с наинизшей энергией).

Оставшиеся две $2p$-орбитали каждого атома, которые имеют узловую плоскость, проходящую через ось z, перекрываются с образованием **π-орбиталей** (рис. 3.16). Связывающие и разрыхляющие π-орбитали формируются при вза-

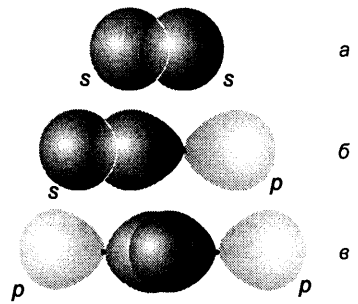


Рис. 3.15. σ-Орбитали могут быть сформированы различными способами: ***а*** — s,s-перекрывание; ***б*** — s,p-перекрывание; ***в*** — p,p-перекрывание (p-орбитали направлены вдоль межъядерной оси).

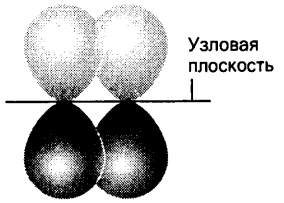


Рис. 3.16. Две p-орбитали могут перекрываться с образованием π-орбитали. Орбитали имеют узловую плоскость, проходящую через межъядерную ось (на рисунке показана проекция плоскости).

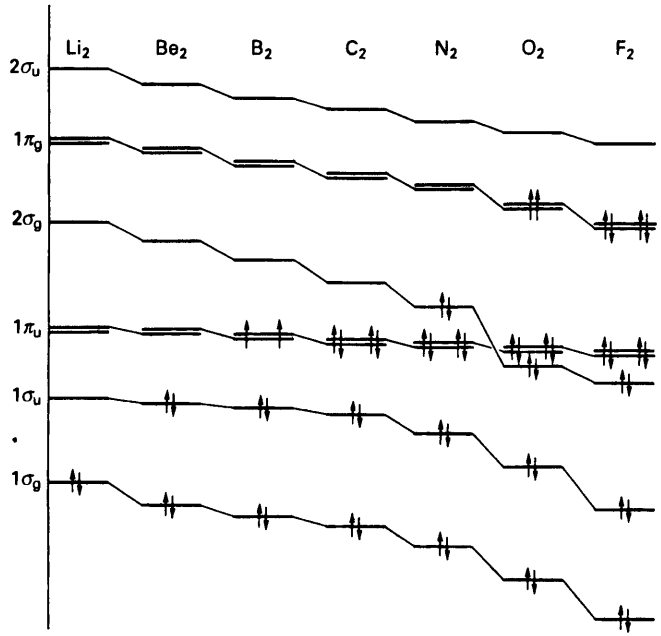


Рис. 3.17. Изменение энергии орбиталей для двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода до F_2.

имном перекрывании двух $2p_x$-орбиталей и двух $2p_y$-орбиталей. Такой тип перекрывания дает две пары дважды вырожденных энергетических уровней (см. рис. 3.14).

Процедуру описания двухатомных молекул в терминах МО можно кратко обобщить следующим образом:

1. Из базисного набора N атомных орбиталей конструируются N молекулярных орбиталей. Для второго периода $N = 8$.
2. Восемь орбиталей разделяются по симметрии на два типа: четыре σ-орбитали и четыре π-орбитали.
3. Четыре π-орбитали образуют одну дважды вырожденную пару связывающих орбиталей и одну дважды вырожденную пару разрыхляющих орбиталей.
4. Четыре σ-орбитали охватывают весь интервал энергий: одна из них связывающая, другая — разрыхляющая, остальные две σ-орбитали лежат между ними.
5. Для определения точного положения энергетических уровней необходимо использовать электронную абсорбционную спектроскопию, фотоэлектронную спектроскопию или компьютерные расчеты.

Фотоэлектронная спектроскопия и компьютерные расчеты (численное решение уравнения Шрёдингера для молекул) позволяют построить схему энергетических уровней, показанную на рис. 3.17. Из нее видно, что для молекул от

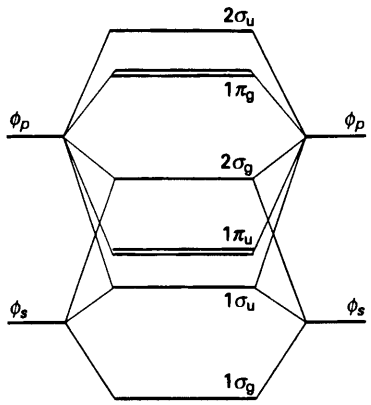


Рис. 3.18. Диаграмма энергетических уровней для двухатомных гомоядерных молекул от Li_2 до N_2.

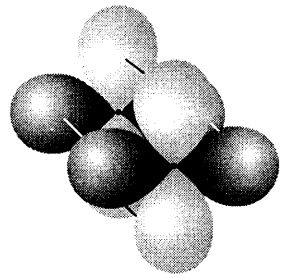
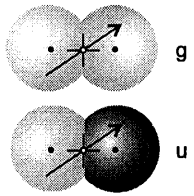


Рис. 3.19. Образование δ-орбиталей при перекрывании d-орбиталей. Орбитали имеют две взаимно перпендикулярные узловые плоскости, которые пересекаются по оси, соединяющей ядра.

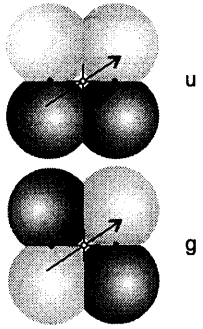
Li_2 до N_2 расположение орбиталей такое, как показано на рис. 3.18, в то время как для молекул O_2 и F_2 меняется порядок 2σ и 1π-орбиталей, и получается схема, представленная на рис. 3.14. Обратный порядок может быть следствием увеличения энергетического различия между $2s$- и $2p$-орбиталями при движении вправо по второму периоду. В соответствии с общим принципом квантовой механики смешивание волновых функций происходит сильнее, если их энергии близки. Следовательно, если различие в энергии s- и p-орбиталей увеличивается, молекулярные орбитали приобретают более чистый s- и p-характер. Когда различие в энергии s- и p-орбиталей мало, каждая молекулярная орбиталь имеет более смешанный характер.

Если рассматривать частицы, содержащие рядом два атома d-элементов, как в Hg_2^{2+} и $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$, следует предположить наличие связи между d-орбиталями. d_{z^2}-Орбиталь имеет цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси z и, следовательно, может вносить свой вклад в σ-орбитали, которые сформированы s- и p_z-орбиталями. d_{yz}- и d_{zx}-Орбитали выглядят, как p-орбитали, если смотреть на них вдоль оси, и, следовательно, могут участвовать в образовании π-орбиталей, формируемых из p_x- и p_y-орбиталей. Новые особенности появляются при рассмотрении $d_{x^2-y^2}$- и d_{xy}-орбиталей, для которых нет аналогов среди уже обсуждавшихся орбиталей. Эти две орбитали могут перекрываться с соответствующими орбиталями другого атома с образованием дважды вырожденных пар связывающих и разрыхляющих **δ-орбиталей** (рис. 3.19). Далее (в гл. 7) будет показано, что δ-орбитали играют важную роль при обсуждении связей между атомами d-металлов и используются для описания некоторых частиц в терминах четверных связей (например, в $[Cl_4Re{\equiv}ReCl_4]^{2-}$).

Для гомоядерных двухатомных молекул удобно (особенно при обсуждении данных спектроскопии) обозначить симметрию молекулярных орбиталей



20 Орбитали σ_g и σ_u



21 Орбитали π_g и π_u

по отношению к операции инверсии в центре молекулы. Операция инверсии связывает выбранную точку молекулы с точкой, которая лежит на продолжении прямой, соединяющей исходную точку с центром молекулы, на таком же расстоянии от центра, что и исходная, но по другую сторону от центра. Орбитали обозначаются g (*gerade*, четный), если не меняют знак при инверсии, и u (*ungerade*, нечетный), если знак меняется. Так, связывающая σ-орбиталь имеет индекс g, а разрыхляющая — u (**20**). С другой стороны, связывающая π-орбиталь является нечетной u, а разрыхляющая π-орбиталь — четной g (**21**). Эти индексы использованы на рис. 3.14, 3.17 и 3.18. Заметим, что σ_g-орбитали нумеруются отдельно от σ_u-орбиталей, так же поступают и с π-орбиталями.

Орбитали обозначаются σ, π и δ в соответствии с их симметрией относительно оси, соединяющей ядра, и (в центросимметричных частицах) индексами g и u в зависимости от их симметрии относительно операции инверсии.

в) Принцип построения электронной конфигурации для молекул

Как и для атомов, принцип построения электронной конфигурации будет использован в совокупности с диаграммой энергетических уровней. Орбитали заполняются в порядке повышения энергии (рис. 3.14 или 3.18). Каждая орбиталь может содержать не более двух спаренных электронов. Если более чем одна орбиталь доступна для заполнения электронами (потому что они одинаковы по энергии, как в случае с двумя вырожденными π-орбиталями), то орбитали заполняются отдельно. В этом случае электроны на наполовину заполненных орбиталях имеют параллельные спины ($\uparrow\uparrow$), это правило соответствует правилу Хунда для атомов.

С очень небольшими исключениями эти правила применимы для построения реальной конфигурации основного состояния двухатомных молекул элементов второго периода. Например, электронная конфигурация молекулы N_2 с десятью валентными электронами:

$$N_2: \qquad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

Конфигурация молекулярных орбиталей записывается так же, как для атомов: орбитали перечисляются в порядке повышения энергии, а число электронов на них указывается верхним индексом. Заметим, что запись π^4 — это краткое обозначение двух различных заполненных π-орбиталей.

Пример 3.6. ***Построение электронных конфигураций двухатомных молекул.***
Напишите электронную конфигурацию основного состояния молекулы кислорода O_2, надпероксид-иона O_2^- и пероксид-иона O_2^{2-}.

Ответ. Молекула O_2 имеет 12 валентных электронов. Первые десять электронов повторяют конфигурацию молекулы N_2, кроме обратного порядка для $1\pi_u$- и $2\sigma_g$-орбиталей (рис. 3.17). Следующими по порядку заполнения являются дважды вырожденные 1π-орбитали. Последние два электрона занимают эти орбитали по отдельности и имеют параллельные спины. Конфигурация будет следующей:

$$O_2: \qquad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$$

Молекула O_2 интересна тем, что конфигурация с наименьшей энергией имеет два неспаренных электрона на разных π-орбиталях. Следовательно, молекула O_2 парамагнитна (т. е. стремится втягиваться в магнитное поле). Следующие два электрона могут занять $1\pi_g$-орбиталь с образованием таких конфигураций:

$$O_2^-: \qquad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$$
$$O_2^{2-}: \qquad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$$

Предполагается, что в данном случае при переходе от одной частицы к другой порядок орбиталей не меняется, хотя это не всегда верно.

Вопрос 3.6. Напишите электронную конфигурацию для S_2^{2-} и Cl_2^-.

Высшая по энергии занятая орбиталь (ВЗМО) — это орбиталь, которая в соответствии с главным принципом построения заполняется последней. **Низшая свободная молекулярная орбиталь** (НСМО) — это следующая по энергии орбиталь. На рис. 3.17 ВЗМО для молекулы F_2 — $1\pi_g$, а НСМО — $2\sigma_u$; для молекулы N_2 ВЗМО — $2\sigma_g$, а НСМО — $1\pi_g$. Далее станет очевидно, что эти **граничные орбитали** играют важную роль в структурных и кинетических исследованиях. Иногда также используется термин ОЗМО, обозначающий **однократно занятую молекулярную орбиталь**, он важен при обсуждении свойств частиц типа радикалов.

Принцип построения электронной конфигурации состоит в распределении электронов по молекулярным орбиталям в соответствии со схемами на рис. 3.14 или 3.18 и с учетом принципа Паули.

3.9. Гетероядерные двухатомные молекулы

Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул отличаются от молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул тем, что вклады отдельных атомных орбиталей становятся неравными. Каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B + \cdots \qquad (9)$$

как и в гомоядерных молекулах. Не указанные в этой комбинации атомные орбитали подходящей симметрии для образования σ- или π-связей дают меньший вклад, чем орбитали валентной оболочки, которые рассматриваются. В отличие от орбиталей гомоядерных частиц, значения коэффициентов c_A и c_B могут быть не равны. Если c_A^2 больше, чем c_B^2, то орбиталь состоит преимущественно из орбитали ϕ_A, а электрон, который занимает эту молекулярную орбиталь, находится больше у атома A, чем у атома B. Обратная ситуация складывается для молекулярных орбиталей, в которых c_B^2 больше, чем c_A^2.

В гетероядерных двухатомных молекулах более электроотрицательный элемент дает больший вклад в связывающие орбитали, а менее электроотрицательный — в разрыхляющие.

а) Молекулярные орбитали, построенные из орбиталей атомов разных элементов

Больший вклад в связывающую орбиталь обычно вносит более электроотрицательный атом: связывающие электроны будут преимущественно находиться около этого атома, и, следовательно, такое состояние более энергетически выгодно. Предельным случаем **ковалентной полярной связи**, т. е. связи, образованной при неравном участии двух атомов, является **ионная связь**, в которой электронная пара целиком принадлежит одному из атомов. Менее электроотрицательный атом обычно вносит больший вклад в разрыхляющую орбиталь (рис. 3.20). Отсюда следует, что электроны разрыхляющей орбитали находятся в энергетически невыгодном положении, ближе к менее электроотрицательному атому.

Еще одно различие между гомоядерными и гетероядерными двухатомными молекулами связано с тем, что в последних два набора атомных орбиталей не соответствуют друг другу по энергии. Как уже отмечалось, две волновые функции взаимодействуют слабее, когда их энергии отличаются. Эта зависимость от разницы в энергиях приводит к тому, что понижение энергетического уровня в результате перекрывания атомных орбиталей разных атомов в гетероядерных молекулах менее значительно, чем в гомоядерных молекулах, в которых исходные атомные орбитали имеют одинаковую энергию. Однако нельзя сказать, что связь A–B слабее связи A–A, потому что важную роль играют и другие факторы (размер орбиталей и степень сближения). Например, энтальпия связи в молекуле CO, которая изоэлектронна молекуле N_2, даже больше, чем соответствующая величина для N_2 (1070 и 946 кДж/моль соответственно).

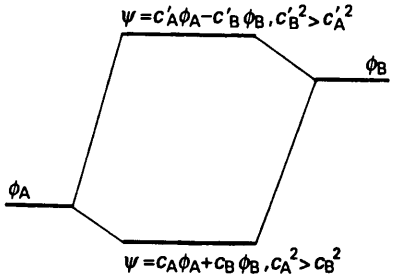


Рис. 3.20. Когда перекрываются две разные по энергии атомные орбитали, то более низкая по энергии молекулярная орбиталь состоит преимущественно из атомной орбитали с меньшей энергией, и наоборот. Более того, разница в энергиях образующихся молекулярных орбиталей меньше, чем в том случае, когда исходные атомные орбитали равны по энергии.

Гетероядерные двухатомные молекулы полярны. Электроны на связывающих орбиталях больше находятся у более электроотрицательного атома, а на разрыхляющих — у менее электроотрицательного.

б) Фтористый водород

Для иллюстрации этих общих положений можно рассмотреть простую двухатомную гетероядерную молекулу HF. Валентные орбитали, которые могут участвовать в образовании молекулярных орбиталей, — это $1s$-орбитали атома H и $2s$- и $2p$-орбитали атома F. На молекулярных орбиталях располагаются $1 + 7 = 8$ электронов.

σ-Орбитали для молекулы HF могут быть построены в результате перекрывания $1s$-орбитали атома H и $2s$- и $2p_z$-орбиталей атома F (ось z направлена вдоль линии, соединяющей ядра). Три атомные орбитали комбинируются с образованием трех молекулярных σ-орбиталей:

$$\psi = c_1\phi_{H1s} + c_2\phi_{F2s} + c_3\phi_{F2p_z}$$

Эта процедура оставляет незадействованными $2p_x$- и $2p_y$-орбитали атома F, так как они имеют π-симметрию, а в атоме водорода нет орбиталей соответствующей симметрии. Таким образом, π-орбитали являются **несвязывающими**, т. е. не имеют характер связывающих или разрыхляющих, и в двухатомной молекуле относятся к одному атому.

Диаграмма энергетических уровней для молекулы HF показана на рис. 3.21. Связывающая 1σ-орбиталь состоит преимущественно из $2s$-орбитали атома F (в соответствии с большей электроотрицательностью фтора), потому что эта атомная орбиталь расположена очень низко по энергии и играет главную роль в образовании связывающих орбиталей. 2σ-Орбиталь преимущественно несвязывающая и принадлежит в основном атому F. Максимум электронной плотности этой орбитали расположен у атома F с противоположной стороны от атома H, поэтому она лишь незначительно участвует в связывании. 3σ-Орбиталь — разрыхляющая и состоит главным образом из $1s$-орбитали атома H: $1s$-орбиталь имеет относительно высокую энергию (по сравнению с орбиталями атома F) и, следовательно, вносит основной вклад в разрыхляющую молекулярную орбиталь.

Два из восьми электронов занимают 1σ-орбиталь, образуя связь между двумя атомами. Шесть электронов находятся на 2σ- и 1π-орбиталях. Эти орбитали имеют преимущественно несвязывающий характер и локализованы в основном на атоме фтора. Таким образом, все электроны распределены, и электронная конфигурация молекулы получается $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Следует отметить, что все электроны занимают орбитали, которые расположены ближе к атому фтора, т. е. можно ожидать, что молекула HF будет полярна, с частичным отрицательным зарядом на атоме F, что и подтверждено экспериментально. Наблюдаемый

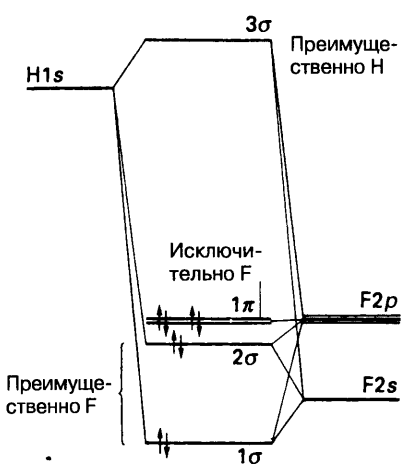


Рис. 3.21. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы HF. Относительное положение атомных орбиталей отражает энергии ионизации атомов.

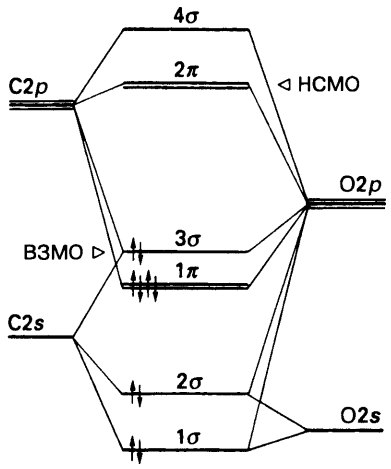


Рис. 3.22. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы CO.

дипольный момент равен 1,91 Д[1]. К сожалению, простая теория МО не дает хороших результатов при расчете дипольных моментов, и даже качественный анализ вкладов в дипольный момент весьма затруднен.

В молекуле HF связывающие орбитали в большей степени сконцентрированы на атоме F, а разрыхляющие — на атоме H.

в) Монооксид углерода

Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для монооксида углерода (и изоэлектронного иона CN^-) более сложная, чем для HF, потому что оба атома имеют $2s$- и $2p$-орбитали, которые могут участвовать в образовании σ- и π-орбиталей (рис. 3.22). Конфигурация основного состояния

$$\text{CO}: \qquad 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$$

ВЗМО в молекуле CO — это 3σ-орбиталь, которая по существу является несвязывающей свободной электронной парой атома C. НСМО — это дважды вырожденная пара разрыхляющих π-орбиталей, имеющих в основном характер $2p$-орбиталей атома C (рис. 3.23). Далее будет показано, что такая комбинация граничных орбиталей играет важную роль при образовании комплексов

[1] В системе СИ единицей измерения дипольного момента (т. е. произведения заряда и расстояния) является кулон-метр (Кл · м). Однако удобнее использовать единицу измерения дебай (Д), которая первоначально была определена в терминах электростатических единиц. 1 Д = $3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Диполь, состоящий из зарядов e и $-e$, расположенных на расстоянии 1Å (100 пм), имеет дипольный момент 4,8 Д. В большинстве случаев дипольный момент меньше ожидаемой величины, так как атомы имеют частичные заряды, обычное значение его приблизительно 1 Д.

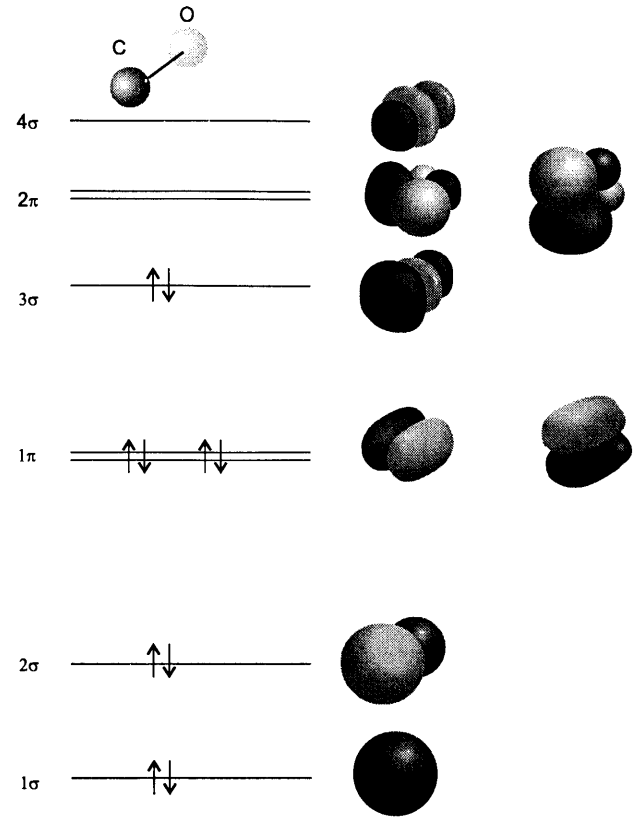


Рис. 3.23. Молекулярные орбитали CO, рассчитанные неэмпирическими методами.

d-металлов с CO, что является характерным свойством переходных металлов (гл. 16). В карбонилах металлов несвязывающая электронная пара ВЗМО молекулы CO участвует в образовании σ-связи, а НСМО разрыхляющая π-орбиталь образует π-связи с атомом металла.

Пример 3.7. ***Объяснение структуры гетероядерной двухатомной молекулы.***
Галогены образуют соединения друг с другом. Одно из таких межгалогенных соединений, монохлорид иода, имеет, по расчетам, следующий порядок орбиталей: 1σ, 2σ, 3σ, 1π, 2π, 4σ. Какова электронная конфигурация основного состояния?

Ответ. Сначала нужно выделить атомные орбитали, которые могут быть использованы для построения молекулярных орбиталей. Это $3s$- и $3p$-орбитали валентной оболочки атома Cl и $5s$- и $5p$-орбитали валентной оболочки атома I. Как и для элементов второго периода, могут быть построены σ- и π-орбитали, порядок расположения которых по энергии показан на рис. 3.24. Связывающие орбитали имеют преимущественно характер орбиталей атома Cl (потому что он более электроотрицателен), а разрыхляющие орбитали — преимущественно атома I. Валентных электронов всего $7 + 7 = 14$, и электронная конфигурация основного состояния $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$.

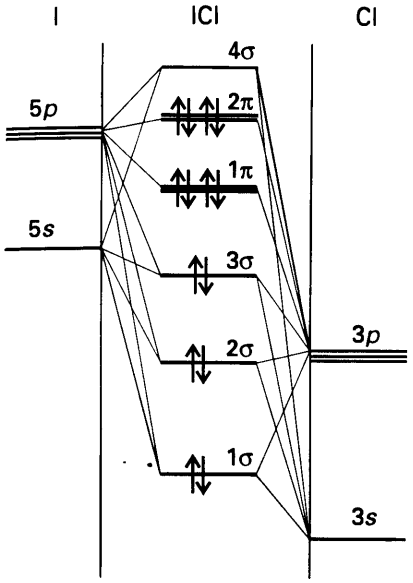


Рис. 3.24. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для межгалоидного соединения ICl, рассчитанная неэмпирическими методами.

Вопрос 3.7. Опишите молекулярные орбитали гипохлорит-иона ClO^-.

Хотя различие в электроотрицательности между атомами C и O велико, экспериментальное значение электрического дипольного момента молекулы CO (0,1 Д) мало. Более того, отрицательный конец диполя находится на атоме C, который является менее электроотрицательным. Эта странная ситуация связана с тем, что неподеленные и связывающие электронные пары имеют сложное распределение. Неверно думать, что если связывающие электроны располагаются главным образом около атома O, то на нем и находится отрицательный конец диполя, так как в этом рассуждении игнорируется уравновешивающий эффект неподеленных пар атома C. Выводы о полярности, сделанные на основе электроотрицательности, особенно ненадежны, когда заняты разрыхляющие орбитали.

ВЗМО молекулы монооксида углерода — это почти несвязывающая σ-орбиталь, в основном локализованная на атоме C; НСМО — это разрыхляющая π-орбиталь.

3.10. Свойства связей с точки зрения метода молекулярных орбиталей

В этом разделе показано, что, несмотря на кажущиеся значительные различия, метод МО объясняет многие особенности описания молекул по теории Льюиса. Из проведенного анализа уже понятно, почему нужно рассматривать электронные пары: только два электрона (и не больше) могут находиться на

связывающей орбитали и, следовательно, участвовать в химической связи. Теперь можно расширить подход за счет введения понятия «порядок связи».

а) Порядок связи

Порядок связи b определяется как разность электронных пар на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Более точно

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \qquad (10)$$

где n — число электронов на связывающих орбиталях, а n^* — число электронов на разрыхляющих орбиталях. Например, молекула N_2 имеет конфигурацию $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ и, поскольку $1\sigma_g$- и $1\pi_u$-орбитали связывающие, а $1\sigma_u$ — разрыхляющая, то $b = \frac{1}{2}(2 + 4 + 2 - 2) = 3$. Порядок связи 3 соответствует молекуле с тремя связями, что согласуется с льюисовской структурой с тремя черточками :N≡N:. Высокий порядок связи находит отражение в большом значении энтальпии связи молекулы (+946 кДж/моль), одном из самых больших среди всех молекул.

Порядок связи в изоэлектронной молекуле CO также 3, что соответствует аналогичной льюисовской структуре :C≡O:. Однако этот метод оценки порядка связи очень упрощенный, особенно для гетероядерных частиц. Например, анализ рассчитанных молекулярных орбиталей, представленных на рис. 3.23, подсказывает, что 2σ- и 3σ-орбитали лучше рассматривать как несвязывающие орбитали, локализованные на атомах O и C, и, следовательно, не учитывать их в расчетах b. При этом порядок связи не меняется. Можно сделать вывод, что предложенное определение порядка связи дает удобный подход к установлению кратности связи, но любая интерпретация вкладов в b должна учитывать свойства рассчитанных орбиталей.

Потеря электрона молекулой N_2 приводит к образованию короткоживущей частицы N_2^+, при переходе к которой порядок связи понижается с 3 до 2,5. Понижение порядка связи сопровождается уменьшением прочности связи (до 855 кДж/моль) и увеличением длины связи от 1,09 Å в N_2 до 1,12 Å в N_2^+. Порядок связи в молекуле F_2 равен 1, что соответствует льюисовской структуре :F̈—F̈: и общепринятому описанию молекулы с одной связью.

Определение порядка связи допускает, что орбиталь может быть занята только одним электроном. Порядок связи в O_2^-, например, равен 1,5, так как три электрона занимают разрыхляющие $1\pi_g$-орбитали. Изоэлектронные молекулы и ионы имеют одинаковый порядок связи, поэтому F_2 и O_2^{2-} имеют порядок связи 1, а N_2, CO и NO^+ — все имеют порядок связи 3.

В методе молекулярных орбиталей порядок связи определяет общее число связей между двумя атомами.

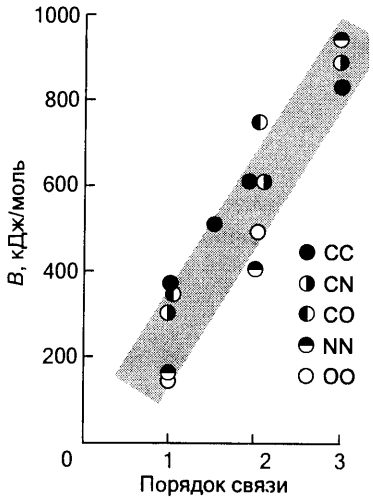


Рис. 3.25. Корреляция порядка и прочности связи.

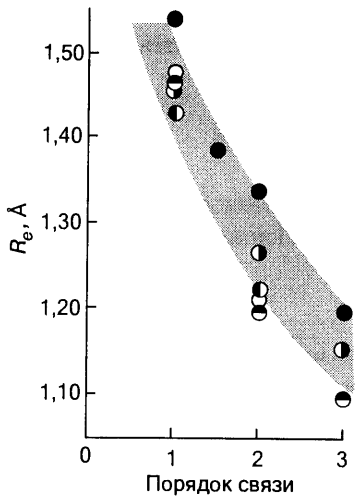


Рис. 3.26. Корреляция порядка и длины связи. Обозначения такие же, как на рис. 3.25.

б) Корреляции между различными характеристиками связей

Прочность и длина связей хорошо коррелируют между собой и с порядком связи:

- Энтальпия связи для данной пары атомов увеличивается с повышением порядка связи.
- Длина связи уменьшается с повышением порядка связи.

Эти закономерности проиллюстрированы на рис. 3.25 и 3.26. Характер корреляции определяется рассматриваемыми элементами. Например, для углерода двойная связь C=C менее чем в два раза превосходит по прочности одинарную связь C−C. Это обстоятельство имеет глубокие последствия в органической химии, особенно для реакций ненасыщенных соединений. Например, можно предположить, что для этилена и ацетилена энергетически выгоден процесс полимеризации (но без катализатора протекает медленно): в этом процессе образуются одинарные связи C−C за счет соответствующего числа кратных связей.

Однако подобное поведение атомов углерода не следует экстраполировать на связи между любыми другими элементами. Двойная связь N=N (409 кДж/моль) более чем в два раза превосходит по прочности одинарную связь N−N (163 кДж/моль), а тройная связь N≡N (945 кДж/моль) — более чем в пять раз. Из этого следует, что соединения с кратными связями NN более стабильны по сравнению с полимерами или трехмерными каркасными структурами, имеющими только одинарные связи. Совсем иная картина наблюдается для фосфора, где связи P−P, P=P и P≡P имеют энтальпии 200, 310 и 490 кДж/моль соответственно. Следовательно, для этого элемента одинарные связи энергетически выгоднее по сравнению с эквивалентным числом

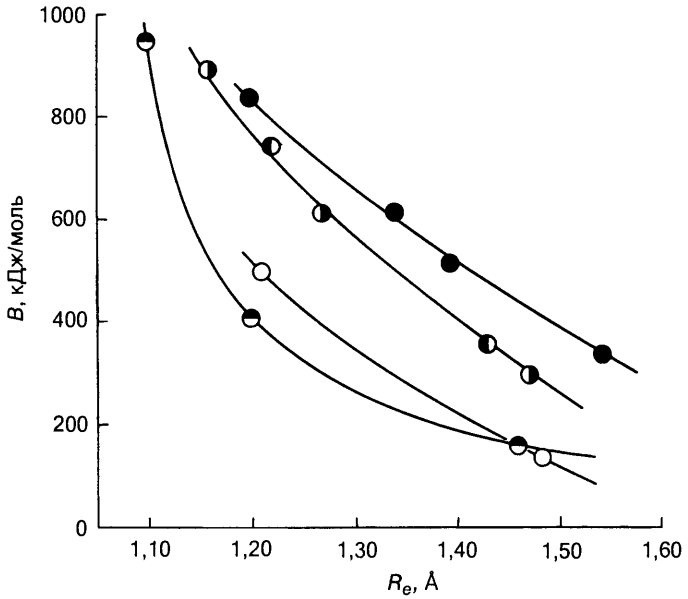


Рис. 3.27. Корреляция длины и прочности связи. Обозначения такие же, как на рис. 3.25.

кратных связей. Поэтому фосфор существует в твердом виде в различных формах, в которых присутствуют связи P−P (включая тетраэдрические молекулы P_4 белого фосфора), но не в виде молекулы P_2.

Две приведенные в начале раздела закономерности можно объединить в одну:

- Для данной пары химических элементов энтальпия связи повышается, если ее длина уменьшается.

Это соотношение проиллюстрировано на рис. 3.27. Данная закономерность очень полезна при обсуждении устойчивости молекул, потому что длины связей могут быть получены из независимых источников.

Для данной пары элементов энтальпия связи увеличивается, если ее длина уменьшается.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Метод молекулярных орбиталей применим для обсуждения строения трехатомных молекул, конечных групп атомов и твердых тел. В каждом из этих случаев молекулярные орбитали строятся так же, как и для двухатомных молекул, важное отличие состоит лишь в том, что используется более широкий базисный набор атомных орбиталей. Как отмечалось ранее, из N атомных орбиталей получается N молекулярных орбиталей.

В разд. 3.8 было показано, что общая структура диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей может быть установлена путем группирования орбиталей в различные наборы (σ- и π-орбитали) в соответствии с их симметрией. Та же самая процедура используется при обсуждении молекулярных орбиталей многоатомных молекул. Однако, поскольку их формы более сложные, чем у двухатомных молекул, необходим более эффективный подход. Обсуждение многоатомных молекул будет проходить в две стадии. В этой главе для конструирования молекулярных орбиталей использованы интуитивные представления о форме молекул. В следующей главе обсуждаются геометрия молекул и использование соответствующих симметрических характеристик при построении молекулярных орбиталей и описании других свойств. Таким образом, в следующей главе обосновывается процедура, использованная в данном разделе.

3.11. Построение молекулярных орбиталей

Основные особенности строения многоатомных молекул можно рассмотреть на примере простейших многоатомных частиц H_3^+ и H_3. Хотя они кажутся имеющими весьма отдаленное отношение к реальной неорганической химии, орбитали, которые будут построены, встречаются достаточно часто, например, в молекуле NH_3 или в более замаскированном виде в других молекулах, например BF_3. Существующие в газовой фазе короткоживущие ионы H_3^+ наблюдались при спектроскопическом изучении атмосферы Юпитера, Сатурна и Урана[1]. Были также получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что H_3^+ может существовать как промежуточное соединение в процессе реакции в растворе.

При анализе многоатомных молекул главный вопрос — какие факторы определяют их форму. Далее рассматриваются две возможные структуры H_3 и H_3^+ (линейная и треугольная) и обсуждается причина, по которой одна их этих форм может быть энергетически выгоднее.

а) Линейная молекула H_3

Простейший базисный набор для молекулы H_3 и соответствующего иона состоит из $1s$-орбиталей каждого из трех атомов H (H_A, H_B, H_C). Эти орбитали обозначены $1s_A$, $1s_B$, $1s_C$. N атомных орбиталей образуют N молекулярных орбиталей, в данном случае $N = 3$. Три молекулярные орбитали линейных частиц H_3 (H_3 и ее иона) представляют собой комбинации из трех атомных орбиталей, как показано на рис. 3.28: можно ожидать, что одна орбиталь будет связывающей, другая — разрыхляющей, а третья займет положение между этими двумя крайними случаями. Как правило, нормирующие множители опущены, потому что тогда форма орбиталей более наглядна; там, где это необходимо, нормированные формы орбиталей даны в сносках.

[1] *McNab I.*, "The spectroscopy of H_3^{3+}". Adv. Chem. Phys., **83**, 1 (1995).

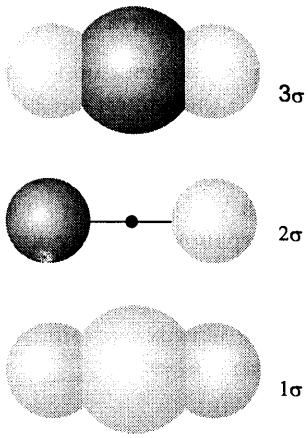


Рис. 3.28. Три молекулярные орбитали линейной молекулы H_3, образованные путем перекрывания $1s$-орбиталей атомов H. В этой главе белый и оттенки серого цвета обозначают волновые функции с противоположными знаками.

Специальный расчет (который нет необходимости описывать подробно) показывает, что связывающая орбиталь соответствует комбинации

$$1\sigma = \phi_{1s_A} + 2\phi_{1s_B} + \phi_{1s_C}$$

Эта орбиталь имеет низкую энергию, потому что она принимает участие в связывании между H_A и H_B, H_B и H_C. (Она также участвует в связи между H_A и H_C, но, поскольку атомы разнесены далеко друг от друга, этот вклад незначителен.) Орбиталь обозначена σ, так как она имеет цилиндрическую симметрию относительно оси, соединяющей ядра. Следующая, более высокая по энергии орбиталь, также относится к σ-орбиталям:

$$2\sigma = \phi_{1s_A} - \phi_{1s_C}$$

Эта молекулярная орбиталь не содержит вклада от центрального атома; две внешние орбитали расположены так далеко друг от друга, что взаимодействие между ними пренебрежимо мало. Эта орбиталь несвязывающая, энергия молекулы не повышается и не понижается при ее заполнении электронами. Третья орбиталь, которая может быть построена из базисного набора, представляет собой еще одну σ-орбиталь:

$$3\sigma = \phi_{1s_A} - 2^{1/2}\phi_{1s_B} + \phi_{1s_C}$$

Эта орбиталь разрыхляющая для обеих пар атомов и, следовательно, имеет самую высокую энергию из трех σ-орбиталей[1].

[1] Нормированные формы орбиталей, если не учитывать перекрывание, выглядят так:

$$1\sigma = \frac{1}{2}\{\phi_{1s_A} + 2\phi_{1s_B} + \phi_{1s_C}\}$$

$$2\sigma = \frac{1}{2^{1/2}}\{\phi_{1s_A} - \phi_{2s_C}\}$$

$$3\sigma = \frac{1}{2}\{\phi_{1s_A} - 2^{1/2}\phi_{1s_B} + \phi_{1s_C}\}$$

Три σ-орбитали имеют особенность, о которой следует помнить:

- Энергия молекулярных орбиталей обычно увеличивается вместе с увеличением числа узловых поверхностей между соседними атомами.

Физическая причина этой закономерности состоит в том, что с увеличением числа узловых поверхностей электроны все больше и больше вытесняются из пространства между ядрами.

Линейная частица H_3 имеет три молекулярные орбитали с 0, 1 и 2 узловыми поверхностями; два электрона занимают полностью связывающую орбиталь.

б) Треугольная молекула H_3

Пусть молекула H_3 (или соответствующий ион) представляет собой равносторонний треугольник. Три молекулярные орбитали имеют в этом случае тот же вид, что и в линейной молекуле, но 2σ- и 3σ-орбитали имеют теперь одинаковую энергию. Вырождение этих двух орбиталей не очевидно, но с помощью аргументов, основанных на анализе симметрии (см. гл. 4), можно показать, что их энергии действительно равны. Рассуждения, приведенные в этом разделе, не доказывают равенство их энергий, а только показывают правдоподобность такого предположения. В треугольной молекуле атомы A и C расположены рядом друг с другом (рис. 3.29), поэтому 2σ-орбиталь для них разрыхляющая и, следовательно, выше по энергии, чем в линейной молекуле. С другой стороны, 3σ-орбиталь — связывающая для атомов A и C (но в то же время разрыхляющая для A и B и для C и B), поэтому ее энергия ниже, чем в линейной молекуле. Таким образом, когда молекула изгибается, две орбитали сближаются по энергии, а когда все три расстояния H—H одинаковы, энергии становятся равными.

Строго говоря, не очень корректно использовать обозначение σ в треугольной молекуле, потому что оно применимо только для линейной молекулы. Однако часто удобно использовать это обозначение σ (также и π) в других молекулах, когда внимание концентрируется на *локальной* форме орбиталей, т. е. их форме относительно оси, проходящей через ядра соседних атомов. Корректная система обозначения молекулярных орбиталей в многоатомных молекулах в соответствии с их симметрией описана в гл. 4. В этом разделе достаточно знать следующее:

- a, b — невырожденные орбитали;
- e — дважды вырожденные орбитали;
- t — трижды вырожденные орбитали.

К этим обозначениям иногда добавляются подстрочные и надстрочные индексы, например a_1, b'', e_g и t_2, потому что бывает необходимо различать разные орбитали a, b, e и t в соответствии с более детальным анализом их симметрии. Подробнее об этом сказано в разд. 4.5.

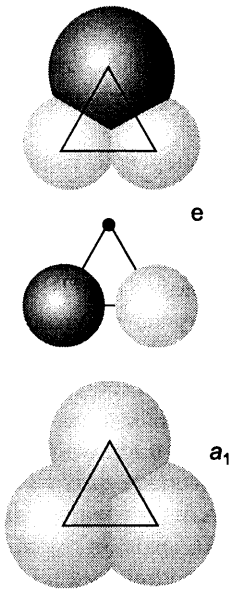


Рис. 3.29. Три молекулярные орбитали треугольной (равносторонней) молекулы H_3, образуемые путем перекрывания $1s$-орбиталей.

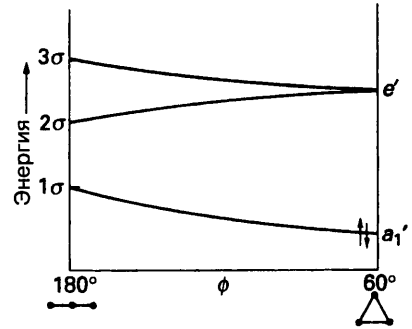


Рис. 3.30. Корреляционная диаграмма для молекулы H_3, показывающая, как изменяется энергия орбиталей при переходе от линейной молекулы к треугольной.

Таким образом, 1σ-орбиталь можно обозначить a. 2σ- и 3σ-Орбитали дважды вырождены, поэтому обозначаются буквой e. Следовательно, молекулярные орбитали треугольной молекулы:

$$a = \phi_{1s_A} + \phi_{12s_B} + \phi_{1s_C}$$

$$e = \begin{cases} \phi_{1s_A} - \phi_{1s_C} \\ \phi_{1s_A} - 2^{1/2}\phi_{1s_B} + \phi_{1s_C} \end{cases}$$

Можно вычислить энергии этих трех орбиталей как функции валентного угла (он меняется от 180° в линейной молекуле до 60° в треугольной). σ-Орбитали линейной молекулы при этом превратятся в a- и e-орбитали треугольной молекулы. Диаграмма, отображающая такую трансформацию, называется **корреляционной диаграммой** (рис. 3.30). Далее будет показано, что такие диаграммы играют важную роль при анализе формы, спектров и реакций многоатомных молекул. Следует отметить, что, в то время как орбиталь a — связывающая, орбитали e имеют смешанный связывающий и разрыхляющий характер между различными парами атомов, а в целом являются разрыхляющими.

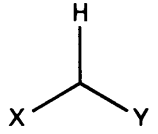
Плоская треугольная молекула H_3 имеет три молекулярные орбитали: одна — полностью связывающая, две другие — вырожденные и имеют несвязывающий характер. Два электрона занимают полностью связывающую орбиталь.

в) Электронная конфигурация H_3

Поскольку форма молекулярных орбиталей определена и их относительные энергии известны, можно построить электронную конфигурацию двухэлектронного молекулярного иона H_3^+ для любого значения валентного угла.

Два электрона занимают орбиталь с самой низкой энергией. Конфигурация для линейного иона H_3^+ будет $1\sigma^2$, для треугольного — a^2. Решить, какая из этих геометрических форм имеет меньшую энергию, можно только при помощи детальных расчетов. Однако тот факт, что a является связывающей орбиталью между всеми тремя атомами, а 1σ только между парами (A и B) и (B и C), позволяет предположить, что энергия будет ниже в случае треугольной молекулы. Это действительно так, данные спектроскопии и компьютерных расчетов показывают, что H_3^+ — треугольная частица с электронной конфигурацией a^2.

Важно отметить, что a-орбиталь, как видно из рис. 3.29, распространяется на все атомы. То же самое можно сказать о 1σ-орбитали в линейной молекуле. Следовательно, в каждом случае два электрона связывают вместе всю группу атомов. Другими словами, молекулярные орбитали делокализованы, т. е. они распространяются на несколько атомов, а не локализованы между двумя атомами. Молекулярный ион H_3^+ представляет собой простейший пример трехцентровой двухэлектронной связи, в которой три ядра связаны только двумя электронами. Этот тип связи представлен на схеме (**22**) в виде трехлучевой фигуры. Трехцентровая двухэлектронная связь не должна вызывать недоумение, так как она представляет собой естественный результат построения делокализованных молекулярных орбиталей.



22 Трехцентровая двухэлектронная связь

Только заполненная орбиталь в треугольном ионе H_3^+ полностью связывающая и представляет собой трехцентровую двухэлектронную связь.

3.12. Общий подход к описанию многоатомных молекул

В фотоэлектронном спектре молекулы NH_3 (рис. 3.31) наблюдается ряд особенностей, которые должна объяснять теория строения многоатомных молекул. Спектр состоит из двух полос. Первая, с более низкой энергией ионизации (порядка 11 эВ), обладает ярко выраженной колебательной структурой. Эта структура показывает, что орбиталь, с которой удаляется электрон, в значительной степени влияет на строение молекулы. Широкий пик в области 16 эВ дают более прочно связанные электроны.

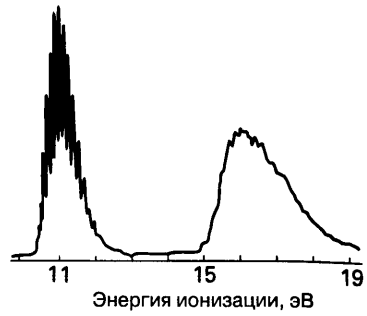


Рис. 3.31. УФ фотоэлектронный спектр молекулы NH_3, полученный с использованием гелиевого излучения с энергией 21 эВ.

а) Построение молекулярных орбиталей

Характерные особенности, описанные на примере молекулы H_3, свойственны всем многоатомным молекулам. В каждом случае молекулярная орбиталь определенной симметрии (например, σ-орбитали в линейной молекуле) записывается как сумма *всех* орбиталей, которые могут при перекрывании образовать орбиталь данной симметрии:

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \qquad (11)$$

В этой линейной комбинации ϕ_i обозначают атомные орбитали (как правило, валентные орбитали каждого атома в молекуле), а индекс i перечисляет все атомные орбитали, обладающие нужной симметрией. Из N атомных орбиталей можно построить N молекулярных орбиталей. Тогда:

1. Чем больше число узлов на молекулярной орбитали, тем сильнее ее разрыхляющий характер и тем выше ее энергия.
2. Взаимодействия между несоседними атомами являются слабо связывающими (слабо понижающими энергию), если орбитали на этих атомах имеют одинаковые знаки, или слабо разрыхляющими, если орбитали на этих атомах имеют разные знаки.
3. Орбитали, составленные из более низких по энергии атомных орбиталей, также расположены ниже по энергии. (Поэтому атомные s-орбитали обычно образуют более низкие по энергии молекулярные орбитали, чем p-орбитали той же оболочки.)

Например, чтобы объяснить фотоэлектронный спектр NH_3, нужно построить молекулярные орбитали, на которых могут разместиться восемь валентных электронов молекулы. Каждая молекулярная орбиталь является комбинацией семи атомных орбиталей: трех $1s$-орбиталей атомов H, одной $2s$- и трех $2p$-орбиталей атома N. Из этих орбиталей можно построить семь молекулярных орбиталей, форма которых показана на рис. 3.32.

Формальные правила построения молекулярных орбиталей описаны в гл. 4, но можно понять их смысл, рассматривая молекулу NH_3 вдоль оси симметрии третьего порядка (обозначенной как z). $2p_z$-Орбиталь атома N и $2s$-орбитали атомов H обладают цилиндрической симметрией относительно этой оси. Если

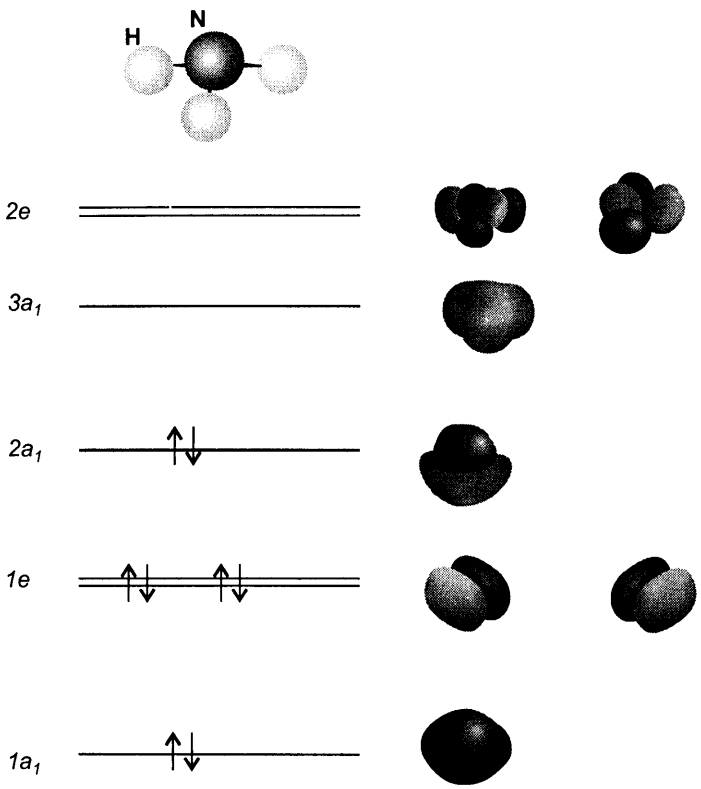


Рис. 3.32. Строение молекулярных орбиталей NH_3. Знаки показаны точно для трех a-орбиталей, причем светлым выделен вклад в электронную плотность атомных орбиталей азота. Фаза распределения электронной плотности на $1a$-орбитали противоположна фазе на $3a$-орбитали. Знаки орбиталей выражены различной окраской.

три $1s$-орбитали складываются с одинаковыми знаками (тогда на диаграмме они одного цвета), они сохраняют цилиндрическую симметрию относительно этой оси. Следовательно, можно построить молекулярную орбиталь следующего вида:

$$\psi = c_1\phi_{\mathrm{N}2s} + c_2\phi_{\mathrm{N}2p_z} + c_3\{\phi_{\mathrm{H}1s_\mathrm{A}} + \phi_{\mathrm{H}1s_\mathrm{B}} + \phi_{\mathrm{H}1s_\mathrm{C}}\}$$

Из этих *трех* орбиталей (комбинация $1s$-орбиталей атомов H считается одной орбиталью) можно построить три молекулярные орбитали (с разными значениями коэффициентов c). Орбиталь, не имеющая узлов между атомами N и H, самая низкая по энергии, орбиталь, имеющая узлы на всех связях NH, обладает наиболее высокой энергией, а третья лежит между ними. Эти орбитали невырождены и обозначаются $1a$, $2a$ и $3a$ в соответствии с увеличением энергии.

$2p_x$- и $2p_y$-Орбитали атома N имеют π-симметрию относительно оси z и могут образовывать молекулярные орбитали с теми комбинациями $1s$-орбиталей

атомов H, которые обладают подходящей симметрией. Например, одна из таких суперпозиций имеет вид

$$\psi = c_1\phi_{\mathrm{N}2p_x} + c_2\{\phi_{\mathrm{H}1s_A} - \phi_{\mathrm{H}1s_B}\}$$

Как видно из рис. 3.32, знаки комбинаций $1s$-орбиталей водорода совпадают со знаком $2p_x$-орбитали азота. $2s$-Орбиталь атома N не может участвовать в этом взаимодействии, поэтому образуются только *две* комбинации, одна — без узла между атомами N и H, другая — с узлом. Эти две орбитали имеют различную энергию, причем первая расположена ниже. Подобные комбинации орбиталей образуются и с участием $2p_y$-орбитали азота, и (из соображений симметрии, изложенных в гл. 4) они образуют с орбиталями, описанными выше, две пары вырожденных e-орбиталей. Они обозначаются $1e$ и $2e$ в порядке увеличения энергии.

На рис. 3.33 показан общий вид диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей. Точные положения уровней (в частности, относительное положение a- и e-серий) могут быть определены только при помощи детальных расчетов или идентификации орбиталей, обусловливающих пики на фотоэлектронном спектре. На рисунке указано возможное соответствие между пиками и занятыми орбиталями, определяющее положение двух занятых орбиталей. Третья заполненная орбиталь лежит за энергетическим пределом инициирующего излучения в 21 эВ.

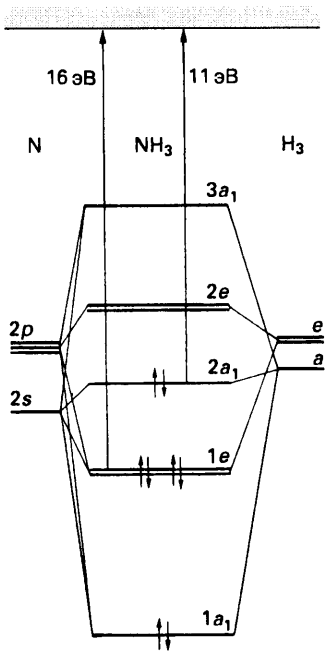


Рис. 3.33. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы NH_3 с экспериментально найденными значениями углов HNH (107°) и длин связей.

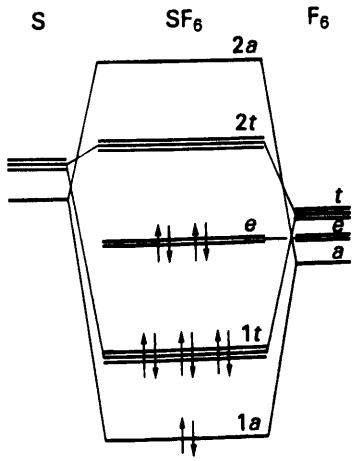


Рис. 3.34. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для SF_6.

Фотоэлектронный спектр согласуется с расположением восьми электронов на молекулярных орбиталях. Электроны занимают орбитали в порядке увеличения энергии, начиная с самого низкого уровня, с учетом требования принципа Паули, что одну орбиталь могут занимать не более двух электронов. Первые два электрона занимают орбиталь $1a$, следующие четыре заполняют дважды вырожденную орбиталь $1e$. Последние два занимают орбиталь $2a$, которая, по расчетам, практически не дает вклада в химическую связь и локализована на атоме N. Таким образом, электронная конфигурация основного состояния молекулы NH_3 $1a^2 1e^4 2a^2$. Все разрыхляющие орбитали незаняты, поэтому молекула имеет энергию более низкую, чем энергия свободных атомов. Традиционное описание NH_3 как молекулы с неподеленной электронной парой также отражено в конфигурации: ВЗМО этой молекулы является $2a$-орбиталь, локализованная на атоме азота и дающая очень малый вклад в связывание. Как уже было показано, неподеленные электронные пары играют значительную роль в определении геометрической формы молекул. Широкая колебательная структура полосы в фотоэлектронном спектре в области 11 эВ согласуется с этим положением, так как отрыв $2a$-электронов убирает влияние неподеленной пары, и форма ионизованной молекулы сильно отличается от нейтральной. Фотоионизация, таким образом, приводит к широкой колебательной структуре в спектре.

Молекулярные орбитали являются линейными комбинациями атомных орбиталей с одинаковой симметрией. Их энергии могут быть определены экспериментально из фотоэлектронных спектров в газовой фазе и объяснены с точки зрения перекрывания орбиталей.

б) Гипервалентность с точки зрения метода молекулярных орбиталей

Октаэдрическая молекула SF_6 является немного более сложным, но имеющим очень важное значение примером. В этом случае необходимый базисный набор состоит из валентных s- и p-орбиталей серы и шести p-орбиталей фтора, направленных к атому серы. Используются $2p$-, а не $2s$-орбитали фтора, так как они ближе по энергии к орбиталям серы. Из этих десяти атомных орбиталей можно сконструировать десять молекулярных орбиталей. Расчеты[1)] показывают, что четыре орбитали — связывающие, четыре — разрыхляющие, а две оставшиеся орбитали имеют несвязывающий характер (рис. 3.34)[2)].

Для заполнения молекулярных орбиталей имеется 12 электронов. Первые два могут располагаться на $1a$-орбитали, следующие шесть — на $1t$. Оставшиеся четыре заполняют несвязывающие орбитали. В результате получается электронная конфигурация $1a^2 1t^6 e^4$, причем ни одна из разрыхляющих орбиталей ($2a$ и $2t$) не занята. Таким образом, согласно теории, при образовании SF_6 заполняются четыре связывающие орбитали и две несвязывающие.

[1)] Детальный анализ электронной структуры гексафторида серы см. в [*Reed A. E., Weinhold F.*, J. Am. Chem. Soc., **108**, 3586 (1986)].

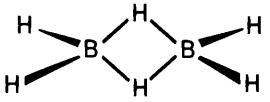
[2)] Обозначения для орбиталей даны в упрощенном виде по сравнению с принятыми для октаэдрических молекул; полные обозначения см. в разд. 4.5.

Важно отметить, что связи в молекуле SF_6 можно объяснить без привлечения $3d$-орбиталей атома серы для образования расширенного октета. Это не значит, что d-орбитали не могут принимать участие в образовании связей, но показывает, что они *не являются необходимыми* при связывании шести атомов фтора с центральным атомом серы. Ограниченность метода валентных связей состоит в предположении, что каждая орбиталь центрального атома может принимать участие в образовании только одной связи. Метод молекулярных орбиталей делает большой шаг вперед в объяснении гипервалентности путем использования всего многообразия молекулярных орбиталей, не все из которых разрыхляющие. Следовательно, ответ на вопрос о том, в каких случаях проявляется гипервалентность, зависит не от наличия d-орбиталей, а от других факторов.

Делокализация молекулярных орбиталей означает, что электронная пара может давать вклад в связывание более чем двух атомов.

в) Электронодефицитные соединения

Образование молекулярных орбиталей путем комбинации нескольких атомных орбиталей легко объясняет существование электронодефицитных соединений, т. е. соединений, в которых недостает электронов, чтобы нарисовать льюисовскую структуру. Это утверждение легче всего проиллюстрировать на примере диборана B_2H_6 (**23**). В его молекуле всего 12 электронов, а для связывания восьми атомов, согласно теории Льюиса, необходимо не менее семи электронных пар. Проблема легко разрешается в методе молекулярных орбиталей. Восемь атомов этой молекулы обладают в общей сложности 14 валентными орбиталями (по четыре орбитали от каждого атома B и по одной орбитали от каждого атома H). Эти 14 атомных орбиталей могут быть использованы для формирования 14 молекулярных орбиталей. Примерно семь из них будут связывающими или несвязывающими. Этого вполне достаточно для размещения 12 валентных электронов, поэтому с точки зрения метода МО нет ничего удивительного в существовании такой молекулы.



23 Диборан B_2H_6

Немного другой взгляд на проблему возникает, если сконцентрировать внимание на двух фрагментах BHB и молекулярных орбиталях, образованных атомными орбиталями этих трех атомов (рис. 3.35). Это первый пример построения молекулярных орбиталей из молекулярных орбиталей фрагментов. Такой подход представляет собой промежуточную стадию между атомными и молекулярными орбиталями, он очень удобен для установления сходства между молекулами. Связывающая орбиталь, охватывающая эти три атома, может быть занята двумя электронами и удерживать атомы вместе, как в ионе H_3^+.

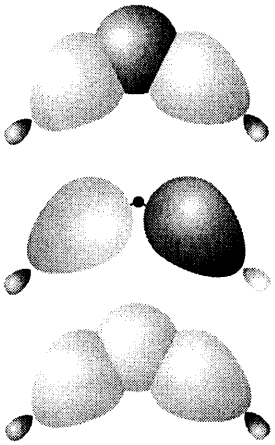


Рис. 3.35. Молекулярные орбитали, образованные двумя орбиталями атомов B и одной орбиталью атома H, расположенного между ними, как в молекуле B_2H_6. Два электрона занимают связывающую орбиталь и удерживают все три атома вместе.

Поскольку мостиковая связь описывается молекулярной орбиталью, построенной из орбиталей трех атомов и занятой двумя электронами, то это еще один пример трехцентровой двухэлектронной связи. Тот факт, что два электрона могут связывать две пары атомов (BH и HB), в данном случае не удивителен, но с точки зрения теории Льюиса объяснить существование данной молекулы невозможно. Электронодефицитные соединения хорошо известны не только для бора (где впервые были признаны), но также среди карбокатионов и множества других классов соединений, которые рассматриваются в других разделах.

Существование электронодефицитных соединений объясняется делокализацией связывающего воздействия электронов между несколькими атомами.

г) Локализация

Замечательной особенностью льюисовского подхода к химической связи является его соответствие интуитивным химическим представлениям, так как он определяет нечто, что может быть названо «связь A–B». Например, обе связи O–H в молекуле воды можно рассматривать как локализованные эквивалентные структуры, так как каждая из них содержит электронную пару, расположенную между атомами O и H. Эта особенность, очевидно, отсутствует в методе молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали делокализованы, и электроны, которые заполняют их, связывают все атомы вместе, а не отдельную пару соседних атомов. На первый взгляд, концепция связи A–B, существующей независимо от других связей в молекуле и переходящей без изменения из молекулы в молекулу, при этом теряется. Однако далее показано, что описание в терминах молекулярных орбиталей математически эквивалентно описанию общего электронного распределения с помощью локализованных пар. Действительно, можно построить такие линейные комбинации молекулярных

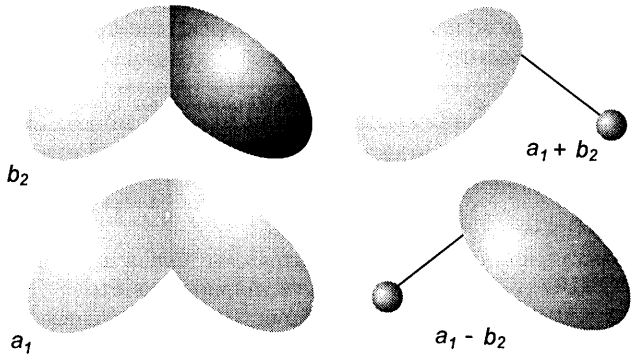


Рис. 3.36. Две занятые $1a_1$- и $1b_2$-орбитали молекулы H_2O, их сумма $1a_1 + 1b_2$ и разность $1a_1 - 1b_2$. В обоих случаях получаются орбитали, почти полностью локализованные между двумя атомами.

орбиталей, которые описывают то же самое *общее* распределение электронной плотности, но отдельные орбитали при этом совсем другие[1)].

Рассмотрим молекулу H_2O. Две занятые связывающие делокализованные орбитали $1a_1$ и $1b_2$, показаны на рис. 3.36. Если взять сумму $1a_1 + 1b_2$, отрицательная половина орбитали $1b_2$ почти полностью уничтожит половину орбитали $1a_1$, и образуется локализованная орбиталь между атомами O и H. Если взять разность $1a_1 - 1b_2$, другая половина орбитали $1a_1$ почти полностью уничтожается, и образуется локализованная орбиталь между другой парой атомов. Таким образом, из сумм и разностей делокализованных орбиталей возникают локализованные орбитали (и наоборот). Поскольку эти два подхода к описанию распределения электронов эквивалентны, то нельзя сказать, что один из них лучше, чем другой. Следовательно, можно описывать молекулу с помощью локализованных орбиталей, если химические соображения подтверждают обоснованность такого подхода.

В табл. 3.9 показано, когда удобнее использовать описание с помощью делокализованных или локализованных орбиталей. Как правило, описание с помощью делокализованных орбиталей необходимо при изучении свойств, касающихся молекулы в целом. Сюда относятся электронные спектры (УФ и в видимой части спектра), фотоионизационные спектры, энергии ионизации и присоединения электрона, потенциал восстановления. Напротив, если речь идет о свойствах отдельных фрагментов молекулы, удобнее использовать описание с помощью локализованных орбиталей. К этим свойствам относятся длина и прочность связи, силовая постоянная связи и некоторые аспекты химических свойств (например, кислотность и основность). Описание с помощью локализованных орбиталей в этих случаях полезнее, так как сосредоточено на анализе электронного распределения внутри определенной связи и вокруг нее.

[1)] Многоэлектронная волновая функция, удовлетворяющая принципу Паули, может быть записана как детерминант. Замена столбца или строки любого детерминанта на линейную комбинацию его столбцов или строк не меняет его значение.

Таблица 3.9. Общая классификация свойств, которые описываются с помощью локализованных или делокализованных орбиталей

Локализованные орбитали	*Делокализованные орбитали*
Прочность связи	Электронные спектры
Силовые постоянные	Фотоионизация
Длина связи	Присоединение электрона
Кислотность по Брёнстеду[а)]	Магнетизм
Описание молекулярной геометрии в терминах ОЭПВО	Диаграммы Уолша для описания молекулярной геометрии
	Стандартные электродные потенциалы[б)]

[а)] См. главу 5.
[б)] См. главу 6.

Описания связей с помощью локализованных и делокализованных орбиталей математически эквивалентны, но каждое из них может быть более приемлемо в конкретном случае (табл. 3.9).

д) Локализованные связи и гибридизация

Описание связей с помощью локализованных молекулярных орбиталей можно развить, обращаясь к концепции гибридизации. Строго говоря, гибридизация относится к методу валентных связей, но ее часто используют в простом качественном описании молекулярных орбиталей.

Как правило, молекулярные орбитали строятся из всех атомных орбиталей подходящей симметрии. Однако иногда удобно сформировать комбинацию из орбиталей одного атома (например, атома O в H_2O) и затем использовать эти гибридные орбитали для конструирования локализованных молекулярных орбиталей. Так, в молекуле H_2O каждая связь O–H может рассматриваться как результат перекрывания 1s-орбитали атома H и гибридной орбитали, построенной из 2s- и 2p-орбиталей атома O (рис. 3.37).

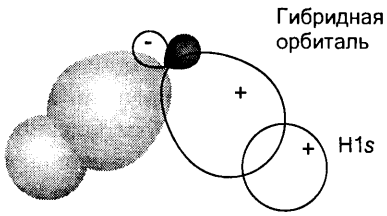


Рис. 3.37. Образование локализованных орбиталей O–H в молекуле H_2O путем перекрывания гибридных орбиталей атома O с 1s-орбиталями атомов H. Гибридные орбитали близки к sp^3-гибридным орбиталям, показанным на рис. 3.8.

Ранее уже обсуждалось, что смешивание s- и p-орбиталей на данном атоме приводит к гибридным орбиталям, которые имеют определенное направление в пространстве (например, к вершинам тетраэдра) (уравнение (4) в разд. 3.6). После выделения гибридных орбиталей можно сконструировать локализованные молекулярные орбитали. Например, четыре связи в молекуле CF_4 могут быть сформированы путем построения связывающих и разрыхляющих локализованных орбиталей при перекрывании каждой гибридной орбитали и одной 2p-орбитали фтора, направленной к атому C. Для того чтобы описать электронное строение молекулы BF_3, следует рассмотреть каждую локализованную на связи B–F σ-орбиталь как результат перекрывания sp^2-гибридных орбиталей с 2p-орбиталями атома F. Описание таким способом связи в молекуле PCl_5 предполагает наличие пяти σ-связей P–Cl, образованных перекрыванием каждой из пяти тригонально-бипирамидальных sp^3d-гибридных орбиталей с 2p-орбиталями атомов Cl. Аналогично, если нужно сформировать шесть локализованных орбиталей, образующих правильный октаэдр, нам необходимы две d-орбитали: шесть гибридных d^2sp^3-орбиталей ориентированы в требуемых направлениях.

Гибридные атомные орбитали иногда используются при обсуждении локализованных молекулярных орбиталей.

3.13. Анализ геометрии молекул в рамках метода молекулярных орбиталей

Модель ОЭПВО основана на локализованной картине электронного распределения. Однако в методе молекулярных орбиталей электроны, ответственные за связь в молекуле, делокализованы по всей молекуле. С помощью расчетов молекулярных орбиталей неэмпирическими и полуэмпирическими методами, которые в настоящее время проводятся с использованием стандартных пакетов программ, можно с высокой точностью предсказать строение даже очень сложной молекулы. Тем не менее необходимо понимать качественные факторы, которые влияют на строение молекулы в рамках метода МО.

Простой наглядный подход к анализу геометрии молекул в терминах делокализованных молекулярных орбиталей был предложен А. Д. Уолшем в классической серии работ, опубликованной в 1953 г. Подход Уолша к обсуждению строения трехатомных молекул H_2X (например, BeH_2 и H_2O) проиллюстрирован на рис. 3.38. На рисунке показан пример диаграммы Уолша, т. е. графически представлена зависимость орбитальной энергии от геометрии молекулы. Диаграмма Уолша для молекулы H_2X строится на основе зависимости состава и энергии каждой молекулярной орбитали от изменения валентного угла от 90° до 180°. Диаграмма фактически является более детально разработанным вариантом корреляционной диаграммы, которая использована при описании молекулы H_3 или иона H_3^+ в разд. 3.11 (см. рис. 3.30).

В угловой молекуле необходимо рассматривать следующие молекулярные орбитали[1)]:

$$\begin{aligned} \psi_{a_1} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_{2p_z} + c_3\phi_+ \\ \psi_{b_1} &= \phi_{2p_x} \\ \psi_{b_2} &= c_4\phi_{2p_y} + c_5\phi_- \end{aligned} \qquad (12)$$

Линейные комбинации ϕ_+ и ϕ_- показаны на рис. 3.39. Образуются три орбитали a_1 и две орбитали b_2. Самые низкие по энергии орбитали каждого типа

[1)] Здесь по-прежнему используются обозначения a и b для невырожденных орбиталей, их полное обозначение объясняется в гл. 4.

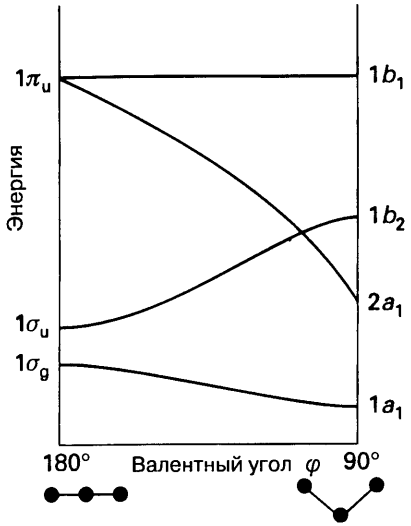


Рис. 3.38. Диаграмма Уолша для молекулы H_2X. Показаны только связывающие и несвязывающие орбитали.

показаны справа на рис. 3.38. В линейной молекуле молекулярные орбитали следующие:

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_g} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_+ \\ \psi_{\pi_u} &= \phi_{2p_x} \quad \text{и} \quad \phi_{2p_z} \\ \psi_{\sigma_u} &= c_3\phi_{2p_y} + c_4\phi_- \end{aligned} \tag{13}$$

Самая низкая по энергии орбиталь в молекуле H_2X с углом 90° обозначена $1a_1$ и построена путем перекрывания $2p_z$-орбитали атома X с комбинацией ϕ_+ 1s-орбиталей атомов H. Когда валентный угол увеличивается до 180°, энергия этой орбитали увеличивается частично из-за уменьшения взаимного перекрывания орбиталей атомов H, частично из-за уменьшения перекрывания $2p_z$-орбитали атома X с комбинацией ϕ_+ (рис. 3.40). Энергия $1b_2$-орбитали понижается, так как 1s-орбитали атомов H при изменении угла занимают более выгодное положение для перекрывания с $2p_y$-орбиталью атома X. Слабый разрыхляющий вклад взаимодействия H—H при этом также уменьшается. Самое большое изменение претерпевает $2a_1$-орбиталь. В молекуле с углом 90° она имеет в значительной степени характер 2s-орбитали атома X, но коррелирует с $2p_z$-орбиталью в линейной молекуле. Следовательно, ее энергия очень сильно увеличивается при увеличении валентного угла. $1b_1$-Орбиталь — это несвязывающая 2p-орбиталь атома X, перпендикулярная плоскости молекулы, когда валентный угол равен 90°, она остается несвязывающей и в линейной молекуле, поэтому ее энергия практически не зависит от величины валентного угла.

Таким образом, будет ли молекула угловой или линейной, зависит в основном от заполнения орбитали $2a_1$. В угловой молекуле эта орбиталь имеет преимущественно характер 2s-орбитали атома X, а в линейной — нет. Значит, более низкая энергия достигается, когда данная орбиталь заполнена, а молекула имеет угловую форму. Следовательно, геометрия молекулы H_2X зависит от количества электронов, которые заполняют орбитали.

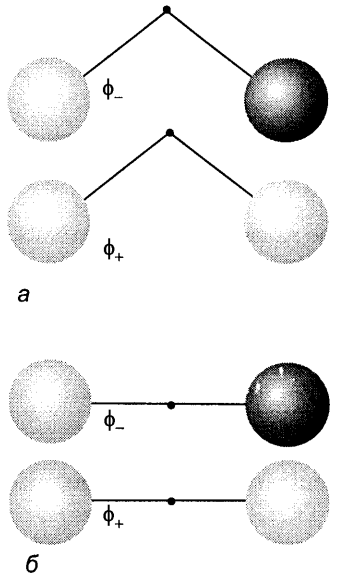


Рис. 3.39. Комбинации 1s-орбиталей атомов H, которые используются при образовании молекулярных орбиталей в угловой (*а*) и линейной (*б*) молекулах H_2X.

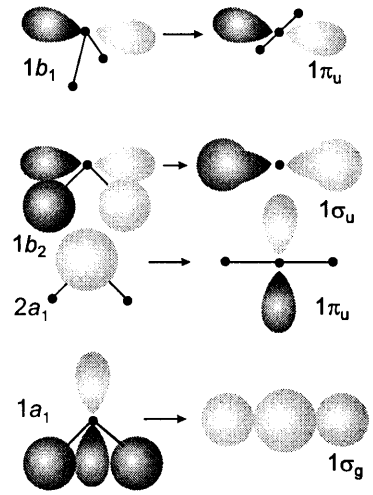


Рис. 3.40. Вид молекулярных орбиталей молекулы H_2X для двух крайних случаев корреляционной диаграммы, показанной на рис. 3.38.

Простейшая молекула H_2X во втором периоде — это короткоживущая молекула BeH_2 в газовой фазе[1)], в которой всего четыре валентных электрона. Эти четыре электрона занимают две самые низкие по энергии орбитали. Если наинизшая энергия достигается при угловой форме, то молекула будет угловой; чтобы решить, выгодно ли молекуле иметь угловую форму, нужно заполнять электронами самые низшие по энергии орбитали при разных значениях валентного угла (рис. 3.38). Из рисунка видно, что ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) понижается по энергии при движении влево по диаграмме, и самая низкая энергия соответствует линейной молекуле. Следовательно, молекула BeH_2 должна быть линейной с электронной конфигурацией $1\sigma^2 2\sigma^2$. В CH_2, который имеет на два электрона больше, чем BeH_2, должны быть заполнены три молекулярные орбитали. В этом случае наинизшая энергия достигается, если молекула является угловой, и ее электронная конфигурация $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$.

В общем, можно предсказать, что любая молекула XH_2, содержащая от пяти до восьми валентных электронов, будет угловой. Наблюдаемые валентные углы в ряду молекул изменяются следующим образом:

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180	131	136	103	105

[1)] BeH_2 существует при нормальных условиях в виде твердофазного полимера, в котором бериллий имеет координационное число 4.

Эти экспериментальные величины качественно соответствуют подходу Уолша, но для количественных предсказаний необходимо вернуться к детальным расчетам молекулярных орбиталей.

Пример 3.8. ***Использование диаграмм Уолша для предсказания геометрии молекул.*** Используя диаграмму Уолша для молекул H_2X, предскажите строение молекулы H_2O.

Ответ. Нужно выбрать промежуточное значение валентного угла на горизонтальной оси диаграммы на рис. 3.38 и заполнить орбитали восемью электронами. Получается конфигурация $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. $2a_1$-Орбиталь заполнена, поэтому можно ожидать, что молекула будет нелинейной, чтобы иметь более низкую энергию.

Вопрос 3.8. Можно ли ожидать, что какая-нибудь молекула H_2X, где X — атом элемента третьего периода, будет линейной? Если да, то какая?

Уолш использовал свой метод для молекул, не являющихся соединениями водорода, но корреляционная диаграмма становилась очень сложной. Его подход является важным дополнением к модели ОЭПВО, потому что отражает влияние заселенности орбиталей, распространяющихся по всей молекуле, на геометрию молекулы и в меньшей степени сосредоточивается на локальном отталкивании между парами электронов. Корреляционные диаграммы, подобные диаграммам Уолша, часто встречаются в современных дискуссиях о строении сложных молекул, ряд примеров будет приведен в последующих главах. Они показывают, как химики-неорганики могут иногда определить и оценить конкурирующие факторы при рассмотрении двух крайних случаев (линейная молекула и молекула с валентным углом 90°) и затем объяснить тот факт, что истинная форма молекулы — промежуточная между двумя крайними случаями.

В модели Уолша строение молекулы предсказывается на основе заселенности молекулярных орбиталей, которые в соответствии с корреляционной диаграммой сильно зависят от валентного угла.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Метод молекулярных орбиталей для небольших молекул может быть распространен на описание свойств твердых тел, которые представляют собой соединение бесконечно большого числа атомов. Этот подход поразительно успешен для описания металлов. С его помощью можно объяснить их характерный блеск, хорошую электро- и теплопроводность, пластичность. Все эти свойства возникают из-за способности атомов отдавать электроны в общее пользование. Блеск и электропроводность являются следствием подвижности этих электронов или под действием переменного электрического поля падающего луча света, или под действием разности потенциалов. Высокая теплопроводность также является следствием подвижности электронов, потому что электроны могут сталкиваться с колеблющимися атомами, забирать у них энергию и передавать ее другим атомам. Легкость, с которой металлы могут испытывать механические деформации, — это еще одно проявление подвижности электронов, потому что электронный газ может быстро приспосабливаться к изменению формы твердого тела и продолжать связывать атомы в одно целое.

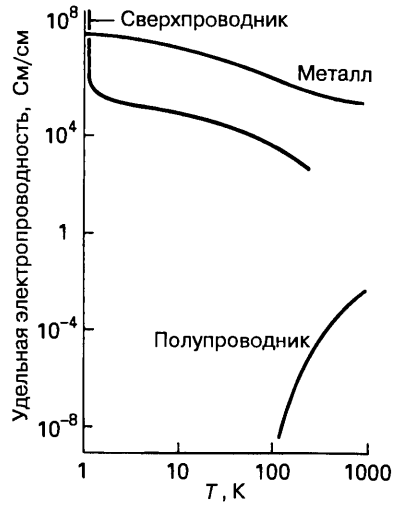


Рис. 3.41. Зависимость удельной электропроводности вещества от температуры — основа для классификации на металлы, полупроводники и сверхпроводники.

Электронная проводимость характерна также для полупроводников. Критерием различия между металлами и полупроводниками является температурная зависимость электропроводности (рис. 3.41)[1]:

- **Металл** — это вещество, удельная электропроводность которого *понижается* с ростом температуры.
- **Полупроводник** — это вещество, удельная электропроводность которого *повышается* с ростом температуры.

В общем случае (но это не критерий различия) электропроводность металлов при комнатной температуре выше, чем полупроводников. Твердые **изоляторы** — это вещества с очень низкой электропроводностью. Однако, когда ее измерили, то обнаружилось, что она увеличивается с ростом температуры, как и для полупроводников. Следовательно, в некоторых случаях можно не вводить понятие «изолятор», а делить все твердые тела на металлы и полупроводники. **Сверхпроводники** — это особый класс материалов, который имеет нулевое электрическое сопротивление ниже критической температуры.

Металлы — это вещества, электропроводность которых понижается с ростом температуры; полупроводники — это вещества, электропроводность которых повышается с ростом температуры.

---

[1] *Сопротивление* R образца измеряется в омах (Ом). Величина, обратная сопротивлению, называется *электропроводностью* G и измеряется в сименсах (См), где 1 См = 1 $Ом^{-1}$. Сопротивление образца увеличивается при возрастании его длины l и понижается с ростом поперечного сечения A, т. е. можно записать, что $R = \rho l/A$, где ρ — *удельное сопротивление* вещества. Удельное сопротивление измеряется в Ом · м. Удельная электропроводность σ — величина, обратная удельному сопротивлению, измеряется в См/м.

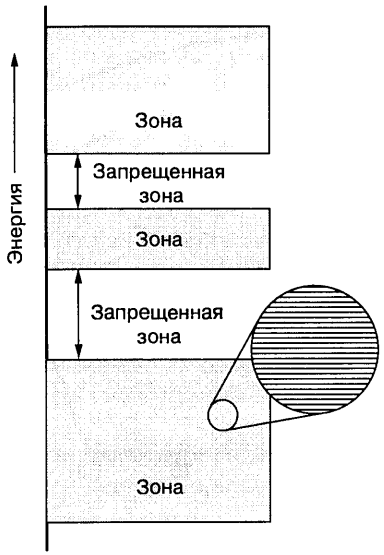


Рис. 3.42. Электронная структура твердого тела описывается серией зон орбиталей, разделенных запрещенными зонами, которым не соответствует по энергии ни одна орбиталь.



Рис. 3.43. Формирование зоны при последовательном соединении атомов в цепочку. N атомных орбиталей приводят к образованию N молекулярных орбиталей.

3.14. Зонная теория

Центральная идея, лежащая в основе описания электронной структуры твердых тел, состоит в том, что валентные электроны, отдаваемые атомами, распространяются по всей структуре в целом. Эта концепция более формально выражается простым расширением метода МО, в котором твердое тело рассматривается как бесконечно большая молекула[1]. Представление о делокализованных электронах может также использоваться для описания неметаллов. Таким образом, можно начать с описания металлов в терминах молекулярных орбиталей, затем показать, что те же принципы применимы для описания ионных и молекулярных кристаллов, но при этом они дают совершенно другие результаты.

а) Образование зоны при перекрывании орбиталей

Перекрывание большого числа атомных орбиталей приводит к формированию молекулярных орбиталей, которые очень близки по энергии и фактически образуют непрерывную **зону** (рис. 3.42). Зоны разделены интервалами, которым не соответствуют никакие молекулярные орбитали, они называются **запрещенными зонами**.

[1] В физике твердого тела такой подход называют приближением сильной связи.

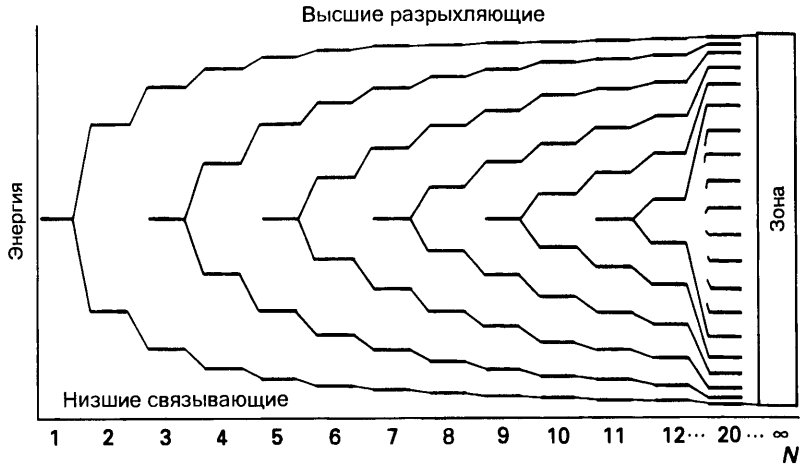


Рис. 3.44. Энергии орбиталей при линейном расположении N атомов.

Процесс образование зоны можно понять, если рассмотреть цепочку атомов и предположить, что каждый атом имеет s-орбиталь, перекрывающуюся с s-орбиталями его непосредственных соседей (рис. 3.43). Когда цепочка содержит только два атома, образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали. Когда связаны три атома, возникает три орбитали. Центральная орбиталь — несвязывающая, а остальные две имеют более высокую и более низкую энергии соответственно. При добавлении еще некоторого количества атомов каждая атомная орбиталь вносит свой вклад, и, следовательно, образуется все больше молекулярных орбиталей. Когда N атомов расположены в цепочку, образуется N молекулярных орбиталей. Орбиталь с самой низкой энергией не имеет узловых плоскостей между соседними атомами. Орбиталь с самой высокой энергией имеет узловую плоскость между каждой парой атомов. Остальные орбитали имеют последовательно $1, 2, \ldots$ межъядерных узловых плоскостей и соответствующее значение энергии в интервале между двумя крайними случаями.

Полная ширина зоны, которая остается конечной, даже когда N стремится к бесконечности (как показано на рис. 3.44), зависит от силы взаимодействия между соседними атомами. Чем сильнее взаимодействие (чем больше степень перекрывания), тем больше интервал, разделяющий значения энергии орбитали, не имеющей узловых плоскостей, и орбитали, имеющей все узловые плоскости. Однако, какое бы количество атомных орбиталей ни использовалось для образования молекулярных орбиталей, их энергии располагаются в совершенно определенном интервале значений (как изображено на рис. 3.44). Из этого следует, что разница в энергии между соседними орбиталями должна стремиться к нулю при N, стремящемся к бесконечности, иначе интервал значений орбиталь-

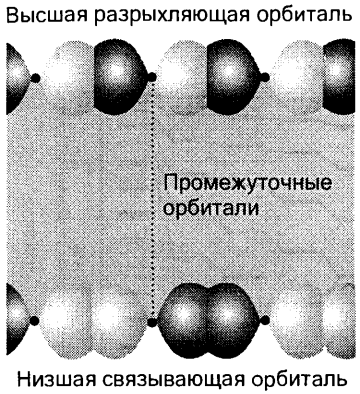


Рис. 3.45. Пример p-зоны в одномерном твердом теле.

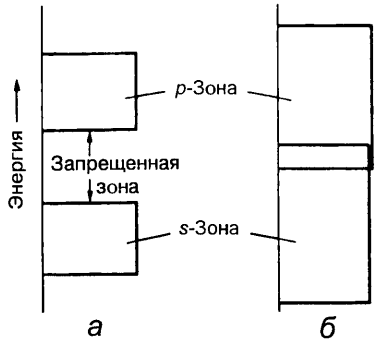


Рис. 3.46. p- и s-Зоны твердого тела и запрещенная зона между ними (*а*). Наличие запрещенной зоны зависит от разницы в энергии между s- и p-орбиталями атома и силы взаимодействия между атомами. Если взаимодействие сильное, то зоны широкие и могут перекрываться (*б*).

ных энергий был бы бесконечным. Таким образом, зона состоит из конечного числа энергетических уровней, образующих близкий к континууму набор.

Описанная выше зона была построена из s-орбиталей и называется **s-зоной**. Если есть соответствующие p-орбитали, то при их перекрывании образуется **p-зона**, как показано на рис. 3.45. Поскольку p-орбитали лежат выше по энергии, чем s-орбитали той же валентной оболочки, между p- и s-зонами часто образуется запрещенная зона (рис. 3.46). Однако, если зоны широкие по энергии, а энергии s- и p-орбиталей близки (как это часто бывает), две зоны перекрываются. d-Зона образуется аналогичным образом при перекрывании d-орбиталей.

Перекрывание атомных орбиталей в твердых телах приводит к образованию зон, разделенных запрещенными зонами.

б) Уровень Ферми

При $T = 0$ электроны занимают молекулярные орбитали зон в соответствии с главным принципом построения электронных конфигураций. Если каждый атом имеет один валентный s-электрон, то при $T = 0$ заняты $\frac{1}{2}N$ нижних орбиталей. Самая высокая занятая при $T = 0$ орбиталь называется **уровнем Ферми**; она расположена приблизительно в середине зоны (рис. 3.47).

При температуре выше $T = 0$ заселенность P орбиталей определяется **распределением Ферми— Дирака**, которое является частным случаем распределения Больцмана, учитывающим требование, что на любом уровне не может

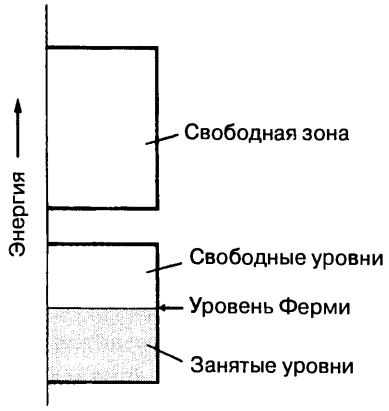


Рис. 3.47. Если каждый атом имеет один валентный s-электрон, то при $T = 0$ заняты $\frac{1}{2}N$ нижних орбиталей, уровень Ферми расположен приблизительно в середине зоны.

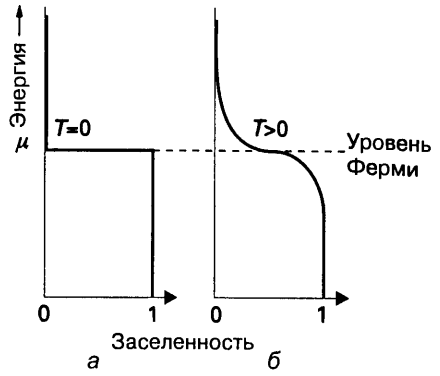


Рис. 3.48. Вид распределения Ферми при $T = 0$ (*а*) и при $T > 0$ (*б*). Заселенность экспоненциально падает, когда энергия сильно превышает уровень Ферми.

находиться более двух электронов. Это распределение выражается следующей формулой:

$$P = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT} + 1} \tag{14}$$

где μ — **химический потенциал**, который в данном контексте является энергией уровня, для которого $P = 1/2$. Химический потенциал зависит от температуры и при $T = 0$ равен энергии уровня Ферми. При повышении температуры химический потенциал становится выше уровня Ферми, так как электроны начинают заполнять более высокие по энергии орбитали и уровень, для которого $P = 1/2$, становится выше по энергии. Вид распределения Ферми— Дирака показан на рис. 3.48. При высоких энергиях ($E \gg \mu$) единицей в знаменателе распределения Ферми— Дирака можно пренебречь, и заселенность при $T > 0$ напоминает распределение Больцмана, поскольку так же экспоненциально падает с ростом энергии:

$$P \approx \mathrm{e}^{-(E-\mu)/kT} \tag{15}$$

Когда зона занята неполностью, электроны, близкие к уровню Ферми, могут легко перескакивать на соседние свободные уровни. В результате они обладают высокой подвижностью и могут относительно свободно перемещаться по кристаллу. Вещество при этом обладает электронной проводимостью. Для понимания такой подвижности можно представить индивидуальные орбитали в зоне как стоячие волны. Стоячая волна возникает в результате суперпозиции волн, движущихся в противоположных направлениях. В отсутствие разности потенциалов оба направления вырождены и одинаково заселены до уровня Ферми (рис. 3.49). Однако, когда существует разность потенциалов, электроны, движущиеся в одном направлении, имеют энергию, отличную от энергии электронов, движущихся в противоположном направлении, и два набора орбиталей

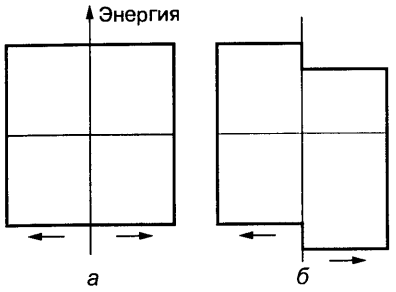


Рис. 3.49. Другой способ представления зон — отдельное изображение орбиталей, соответствующих движению влево и вправо. В отсутствие разности потенциалов соответствующие орбитали вырождены (*а*). Однако, когда приложено поле, одна «половина зоны» имеет более низкую энергию. Она более плотно заселена, и в результате возникает поток электронов (*б*).

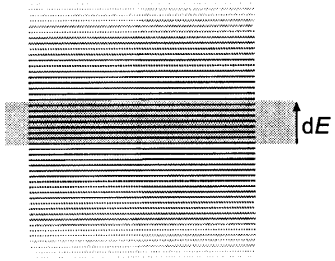


Рис. 3.50. Плотность состояний — отношение количества энергетических уровней в бесконечно малой области зоны к ширине этого участка ($\mathrm{d}E$).

становятся неодинаково заселенными. Следовательно, теперь больше электронов движется в одном направлении, чем в другом, и через твердое вещество течет электрический ток.

Критерием металлической проводимости является уменьшение электропроводности при повышении температуры. Такое поведение противоположно тому, что можно ожидать, если проводимость обусловлена распределением Больцмана. Конкурирующий фактор может быть установлен, если учесть, что способность электрона беспрепятственно двигаться через кристалл в проводящей зоне зависит от регулярности расположения атомов. Сильное колебание атомов эквивалентно наличию примесей, которые нарушают порядок в расположении атомов. Такое уменьшение порядка понижает способность электронов к передвижению от одного конца кристалла к другому, поэтому электропроводность становится меньше, чем при $T = 0$. Если представлять электрон как волну, распространяющуюся через твердое тело, то можно сказать, что он будет «рассеиваться» на примесях (атомных колебаниях). Это **рассеивание носителей** увеличивается с ростом температуры, так как увеличиваются колебания решетки; данный факт объясняет обратно пропорциональную температурную зависимость электропроводности металлов.

Заполнение орбиталей в зоне определяется распределением Ферми—Дирака и объясняет повышение электропроводности полупроводников при увеличении температуры.

в) Плотность состояний

Количество энергетических уровней в интервале энергий, деленное на ширину этого интервала, называется **плотностью состояний** ρ (рис. 3.50). Плотность состояний неодинакова в пределах зоны, потому что энергетические уровни

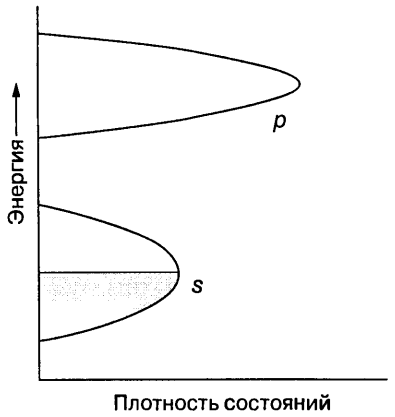


Рис. 3.51. Типичная плотность состояний в металле.

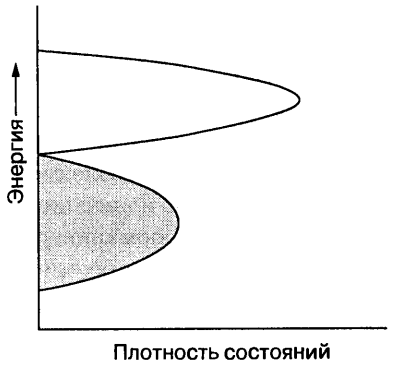


Рис. 3.52. Плотность состояний, типичная для полуметалла.

располагаются при одних значениях энергии более плотно, чем при других. Это различие очевидно уже для одного измерения: в центре зоны по сравнению с краями орбитали расположены более редко (как видно из рис. 3.44). Изменение плотности состояний в трехмерном случае показано на рис. 3.51: самая большая плотность — в центре зоны, самая маленькая — по краям. Причина кроется в количестве способов, которыми можно получить отдельные линейные комбинации атомных орбиталей. Существует только один способ образования полностью связывающей молекулярной орбитали (нижний край зоны) и полностью разрыхляющей орбитали (верхний край зоны). Однако существует множество способов (в трехмерной решетке атомов) образования молекулярных орбиталей с энергией, соответствующей внутренней области зоны.

Плотность состояний равна нулю в запрещенной зоне — в этой области нет энергетических уровней. В некоторых особых случаях заполненная зона и свободная зона могут соприкасаться по энергии, но с нулевой плотностью состояний в точке касания (рис. 3.52). Твердые тела с такой зонной структурой называются **полуметаллами**. Поскольку они имеют немного электронов, которые могут выступать как носители заряда, полуметаллы характеризуются низкой металлической проводимостью. Важным примером таких веществ является графит, который проявляет полуметаллические свойства в направлении, параллельном слоям углеродных атомов[1)].

Плотность состояний неодинакова в пределах зоны: в большинстве случаев состояния расположены плотнее в центре зоны.

[1)] Такое использование термина «полуметалл» следует отличать от использования его в качестве синонима термина «металлоид».

г) Фотоэлектронный и рентгеновский анализ зонной структуры

Доказательство существования зон и карта их плотностей состояний могут быть получены экспериментально с помощью фотоэлектронной спектроскопии во многом подобно тому, как в случае дискретных молекул. Плотности состояний дискретных молекул состоят из серии далеко разнесенных узких пиков, каждый пик соответствует энергии дискретной молекулярной орбитали. Эти пики проявляются в фотоэлектронных спектрах в виде фотоэлектронов с дискретными энергиями ионизации.

Аналогичную информацию о кристаллах можно получить из анализа **рентгеновских эмиссионных спектров**. В этом методе электроны уходят (под действием бомбардировки электронами) с нижних замкнутых оболочек атомов, а рентгеновское излучение возникает, когда электроны с валентных оболочек занимают образовавшуюся вакансию (рис. 3.53). Поскольку валентные электроны могут переходить с любого занятого уровня в зоне, рентгеновское излучение, сопровождающее такие переходы, охватывает некоторый интервал частот. Излучение имеет самую большую интенсивность, когда в валентной зоне существует много состояний с близкими значениями энергии, а самую маленькую — когда есть всего лишь несколько состояний с определенными значениями энергии. Следовательно, форма полосы рентгеновского эмиссионного спектра отражает изменение плотности состояний в пределах зоны. Однако профиль интенсивности не соответствует в точности профилю зоны, так как необходимо сделать некоторые поправки, чтобы учесть, что падающий фотон с разной легкостью выбивает электрон с орбиталей разного типа (точнее, различия в вероятности переходов).

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия дает информацию о плотности состояний занятой части зоны. Аналогичная информация для свободной части зоны может быть получена из рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

д) Специфические особенности одномерных твердых тел

В последнее время был изучен ряд кристаллов, которые имеют частично заполненную зону, образованную линейной цепочкой атомов металла. Примером такого соединения является $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 3H_2O$, обычно обозначаемое КЦП (рис. 3.54). Эти одномерные твердые тела не так просты, как обсуждавшиеся до сих пор, так как согласно теореме Р. Пайерлса при $T = 0$ ни одно одномерное твердое тело не является металлом!

Теорему Пайерлса можно вывести из предположения, которое подразумевалось в предыдущих рассуждениях: считалось, что атомы размещены в одну линию на одинаковом расстоянии друг от друга. Однако реальное пространственное строение одномерных (и любых других) твердых тел определяется распределением электронов, а не наоборот, и нет гарантии, что состояние с наинизшей энергией соответствует регулярному расположению атомов. Фактически, в одномерных твердых телах при $T = 0$ всегда присутствует искажение — **пайерлсовское искажение**, которое приводит к состоянию с более низкой энергией, чем в совершенно правильном кристалле.

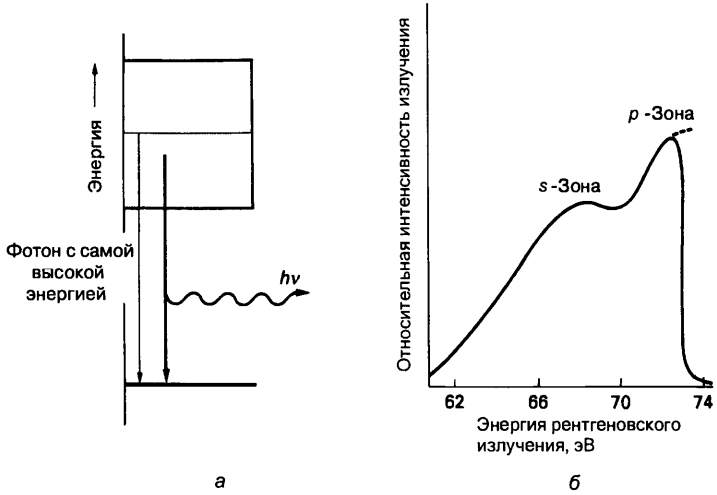


Рис. 3.53. Возникновение рентгеновской эмиссии (*а*) и типичный пример соответствующего спектра (алюминий) (*б*).

Основную идею происхождения пайерлсовского искажения и его последствия можно понять на примере одномерного твердого тела из N атомов и N валентных электронов (рис. 3.55). Эта цепочка атомов искажается таким образом, что часть расстояний между атомами становится длиннее, а часть короче, и эти короткие и длинные расстояния чередуются. Хотя увеличение расстояния энергетически невыгодно, сила короткой связи компенсирует ослабление длинной, и суммарная энергия понижается по сравнению с энергией регулярного кристалла. Теперь электроны около поверхности Ферми, вместо того чтобы свободно двигаться в кристалле, локализованы между атомами, соединенными длинными связями (эти электроны имеют разрыхляющий характер, поэтому находятся вне межъядерного пространства прочно связанных атомов). Пайерлсовское искажение приводит к возникновению запрещенной зоны в середине зоны проводимости, и заполненные орбитали отделяются от свободных. Следовательно, искажение приводит к проявлению свойств полупроводников или изоляторов, а не металлической проводимости.

Зона проводимости в КЦП — это d-зона, которая сформирована в основном за счет перекрывания $5d_{z^2}$-орбиталей Pt. Маленькая добавка в соединение брома, который существует в виде аниона Br^-, удаляет часть электронов из этой полностью занятой зоны, превращая ее в зону проводимости. В самом деле, при комнатной температуре легированной КЦП — соединение цвета бронзы с металлическим блеском и самой высокой проводимостью вдоль оси цепочки атомов Pt. Однако ниже 150 К проводимость резко падает в результате возникновения пайерлсовского искажения. При более высоких температурах движение атомов сводит искажение к нулю, межатомные расстояния одинаковые (в среднем), запрещенная зона отсутствует — и твердое тело проявляет металлическую проводимость.

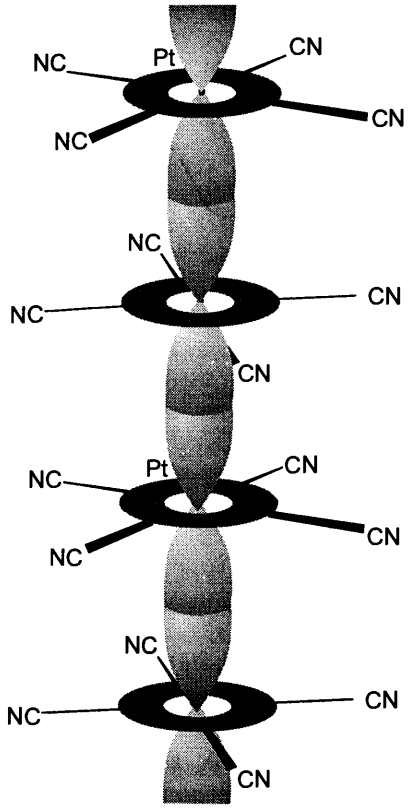


Рис. 3.54. Представление бесконечной цепочечной структуры $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 3H_2O$ (КЦП) и схематическое изображение ее d-зоны.

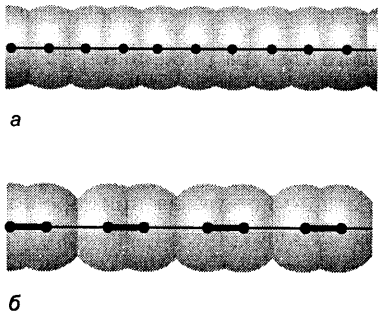


Рис. 3.55. Проявление пайерлсовского искажения: энергия линейно расположенных атомов с чередующимися длинами связей (*б*) ниже, чем у атомов, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга (*а*).

Пайерлсовское искажение является причиной того, что одномерные кристаллы не обладают металлической проводимостью ниже критической температуры.

е) Изоляторы

Твердые вещества являются изоляторами, если в них присутствует достаточное количество электронов, чтобы заполнить всю зону, а ширина запрещенной зоны велика (рис. 3.56). В кристалле хлорида натрия, например, N ионов Cl^- находятся в контакте и их валентные $3s$- и $3p$-орбитали перекрываются, образуя узкую зону, содержащую $4N$ уровней. Ионы Na^+ также находятся в контакте и образуют зону. Электроотрицательность хлора значительно выше, чем натрия, поэтому зона хлора лежит значительно ниже зоны натрия, а запрещенная зона между ними составляет 7 эВ. В этих зонах должны размещаться $8N$ электронов (7 электронов от каждого атома хлора и 1 от каждого атома натрия). Эти $8N$ электронов заполняют нижнюю зону хлора, а зона натрия остается пустой. Поскольку при комнатной температуре kT равно 0,03 эВ, лишь немногие электроны занимают орбитали зоны натрия.

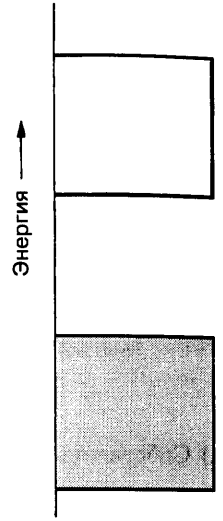


Рис. 3.56. Структура типичного изолятора: существует значительная запрещенная зона между заполненной и свободной зонами.

Обычно ионные и молекулярные кристаллы представляют состоящими из отдельных ионов или молекул. Однако из изложенного выше следует, что к ним применима и модель зонной структуры. Эти две модели согласуются, так как можно показать, что *заполненная* зона эквивалентна сумме локализованных электронных состояний. В хлориде натрия, например, полностью занятая зона, построенная из орбиталей атомов Cl, эквивалентна набору дискретных ионов Cl^-. Как и в молекулах, описание с помощью делокализованных зон необходимо для интерпретации спектров, связанных с одноэлектронными процессами (фотоэлектронные и рентгеновские спектры).

Кристаллические изоляторы — это полупроводники с широкой запрещенной зоной.

3.15. Полупроводники

Характеристическое физическое свойство полупроводников — рост электропроводности при повышении температуры. При комнатной температуре электропроводность полупроводников занимает промежуточное положение между соответствующими величинами для металлов и изоляторов (в области 10^3 См/см). Критерием деления веществ на изоляторы и полупроводники служит ширина запрещенной зоны (табл. 3.10); проводимость не может быть надежным критерием, так как зависит от температуры. Значения ширины запрещенной зоны и проводимости, которые кладут в основу классификации веществ на полупроводники и изоляторы, зависят от конкретных целей.

Таблица 3.10. Наиболее типичные значения ширины запрещенных зон при 25°C

Вещество	E_g, *эВ*
Углерод (алмаз)	5,47
Карбид кремния	3,00
Кремний	1,12
Германий	0,66
Арсенид галлия	1,42
Арсенид индия	0,36

Schwartz S. A., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1982, vol. 20, p. 601.

а) Собственные (беспримесные) полупроводники

В **собственных полупроводниках** запрещенная зона так мала, что распределение Ферми–Дирака приводит к появлению некоторого количества электронов в свободной верхней зоне (рис. 3.57). Такое заполнение зоны проводимости приводит к появлению отрицательно заряженных носителей на верхнем уровне и положительных дырок на нижнем, в результате вещество обладает проводимостью. При комнатной температуре полупроводники, как правило, имеют значительно более низкую электропроводность, чем металлы, потому что очень немного электронов и дырок могут выступать в качестве носителей зарядов. Сильная температурная зависимость электропроводности вытекает из экспоненциальной больцмановского типа температурной зависимости электронной заселенности верхнего уровня.

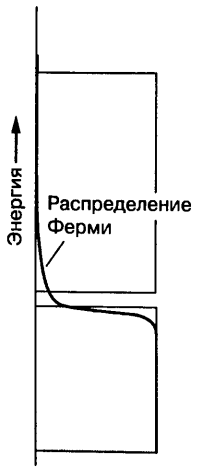


Рис. 3.57. В собственных полупроводниках запрещенная зона так мала, что распределение Ферми—Дирака приводит к появлению некоторого количества электронов в свободной верхней зоне.

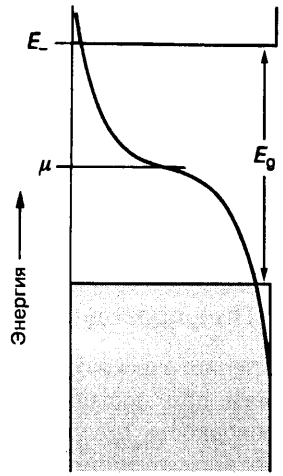


Рис. 3.58. Соотношение между распределением Ферми и шириной запрещенной зоны.

Из экспоненциальной зависимости заселенности проводящей зоны следует, что удельная электропроводность полупроводников имеет температурную зависимость, подобную уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \tag{16}$$

Соотношение энергии активации E_a и ширины запрещенной зоны устанавливается из зависимости $E - \mu$ (уравнение 15) от E_g.

В простой картине зонной структуры μ (энергия, при которой $P = 1/2$) находится приблизительно посередине между нижней и верхней зонами (рис. 3.58), а энергия низшего уровня верхней зоны E_- связана с μ и E_g соотношением:

$$E_- - \mu \approx \frac{1}{2} E_g$$

Отсюда следует, что удельная электропроводность выражается формулой:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \tag{17}$$

Таким образом, можно ожидать, что температурная зависимость электропроводности полупроводников соответствует уравнению Аррениуса с энергией активации, равной половине ширины запрещенной зоны $E_a \approx \frac{1}{2} E_g$. Это соотношение было подтверждено экспериментально.

Запрещенная зона в полупроводниках определяет температурную зависимость электропроводности через соотношение, подобное уравнению Аррениуса.

Пример 3.9. ***Определение ширины запрещенной зоны из температурной зависимости электропроводности.***

Электропроводность образца германия меняется в зависимости от температуры так, как указано ниже. Оцените значение E_g.

T, K	312	354	420
G, См	0,0847	0,429	2,86

Ответ. Из уравнения (17) видно, что ход решения подобен тому, который использовался для расчета энергии активации химической реакции. Поскольку электропроводность пропорциональна удельной электропроводности $G \propto \sigma$, можно записать

$$G = G_0 e^{-E_g/2kT}$$

Логарифмируя выражение, получаем:

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_g}{2kT}$$

Следовательно, зависимость $\ln G$ от $1/T$ выражается прямой линией с наклоном $-E_g/2k$. Из данных условия можно найти тангенс угла наклона $-4{,}26 \cdot 10^3$, а поскольку $k = 8{,}614 \cdot 10^{-5}$ эВ/K, то $E_g = 0{,}73$ эВ.

Вопрос 3.9. Какова электропроводность образца при 370 K?

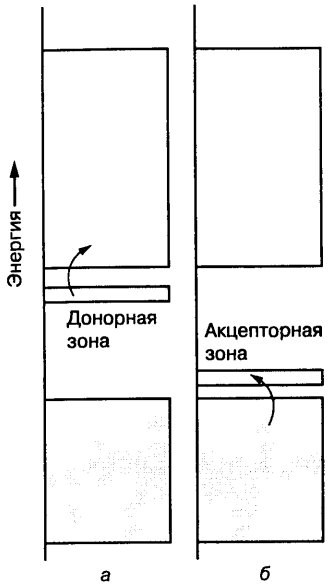


Рис. 3.59. Зонная структура полупроводников n-типа (*а*) и p-типа (*б*).

б) Несобственные (примесные) полупроводники

Количество электронов-носителей может быть увеличено, если атомы с бóльшим числом электронов, чем исходный элемент, будут включены в кристалл путем процесса, который называется **легированием**. Необходимы очень низкие уровни концентрации легирующей добавки, около одного атома на 10^9 атомов исходного вещества, поэтому очень важно изначально достигнуть высокой чистоты материалов.

Если атомы мышьяка включены в кристалл кремния, на каждый атом добавки, который замещает атом кремния, будет приходиться один дополнительный электрон. Нужно отметить, что легирование — это *замещение*, так как атом добавки занимает место атома Si. Если донорные атомы As расположены далеко друг от друга, их электроны локализованы, и **донорная зона** очень узкая (рис. 3.59, *а*). Более того, уровни примесных атомов лежат по энергии выше, чем валентная зона исходной решетки. Заполненная зона атомов добавки обычно расположена рядом со свободной зоной решетки. При $T > 0$ некоторые из этих электронов могут быть термически возбуждены и переведены в свободную зону проводимости. Другими словами, термическое возбуждение приводит к переходу электронов атомов As на свободные орбитали соседних атомов Si. По этой причине они способны мигрировать по молекулярным орбиталям, образованным перекрыванием атомных орбиталей Si. Этот процесс приводит к **проводимости n-типа**, где обозначение n показывает, что носителями заряда являются отрицательно заряженные электроны.

Альтернативным процессом замещения является легирование кремния атомами элемента с меньшим числом валентных электронов, например галлием. Примесные атомы этого типа способствуют эффективному образованию дырок в кристалле. Точнее говоря, легирующие атомы образуют очень узкую **акцепторную зону**, которая лежит выше заполненной зоны кремния (рис. 3.59, *б*). При $T = 0$ акцепторная зона свободна, но при повышении температуры происходит термическое возбуждение электронов из валентной зоны Si в акцепторную зону. Этот процесс способствует образованию дырок в валентной зоне, и, следовательно, позволяет оставшимся электронам в зоне быть более подвижными. Поскольку носителями заряда при этом являются положительно заряженные дырки в низшей зоне, этот тип проводимости называется **проводимостью p-типа**.

Некоторые оксиды d-металлов, включая ZnO и Fe_2O_3, являются полупроводниками n-типа. В этом случае проводимость возникает из-за нарушения стехиометрии и маленького дефицита атомов кислорода. Электроны, которым следовало бы занимать локализованные атомные орбитали O (формируя очень узкую оксидную зону, в значительной степени локализованную на отдельных ионах O^{2-}), занимают свободную до того зону проводимости, образованную орбиталями атомов металла. Электропроводность падает, когда кристалл нагревают в кислороде, так как исчезает дефицит атомов кислорода, и при добавлении атомов электроны переходят из зоны проводимости на орбитали кислорода.

Проводимость p-типа наблюдается для халькогенидов и галогенидов некоторых d-металлов в низкой степени окисления, например Cu_2O, FeO, FeS и CuI. В этих нестехиометрических соединениях потеря электронов эквивалентна окислению некоторых атомов металла, в результате в зонах ионов металла появляются дырки. Когда эти соединения нагревают в кислороде электропроводность увеличивается, так как при дальнейшем окислении увеличивается число дырок в зоне ионов металла.

Полупроводники p-типа легированы атомами, которые забирают электроны из валентной зоны; полупроводники n-типа легированы атомами, которые поставляют электроны в зону проводимости.

3.16. Сверхпроводимость

До 1987 г. все известные сверхпроводники (которые включали металлы и некоторые оксиды и галогениды) необходимо было охлаждать ниже 20 K, чтобы они становились свехпроводящими. Однако в 1987 г. были открыты первые **высокотемпературные сверхпроводники** (ВТСП). Их сверхпроводящие свойства проявляются при 120 K: были также сообщения о сверхпроводимости при более высокой температуре. Такие высокотемпературные сверхпроводящие материалы будут рассмотрены далее (см. гл. 18), в этом разделе обсуждается только механизм низкотемпературной сверхпроводимости.

Центральной идеей теории низкотемпературной сверхпроводимости является существование **куперовских пар**, т. е. пар электронов, связанных вследствие двухэлектронного ненаправленного взаимодействия через ядра атомов в решетке. Так, если один электрон находится в определенной области кристалла, ядра в этой области смещаются в его сторону, что приводит к локальным искажениям структуры (рис. 3.60). Поскольку такое локальное искажение име-

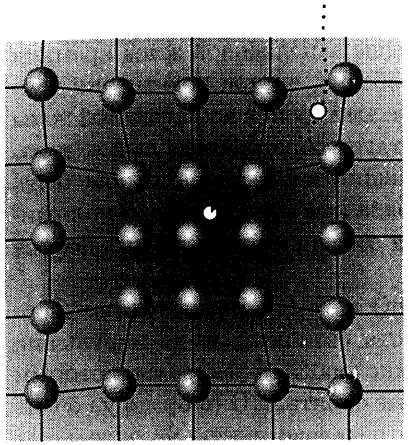


Рис. 3.60. Образование куперовской пары. Один электрон искажает кристаллическую решетку, второй электрон имеет меньшую энергию, если движется к этой области. Таким образом, два электрона связываются в пару.

ет избыточный положительный заряд, второй электрон стремится к первому. Следовательно, устанавливается связь между двумя электронами, и они начинают двигаться вместе в виде пары. Локальное искажение может быть легко разрушено тепловым движением ионов, поэтому такое взаимодействие электронов возможно только при очень низкой температуре.

Куперовские пары испытывают меньшее рассеяние, чем отдельный электрон, который движется через кристалл, потому что электрон, траектория которого нарушена в результате столкновения, под воздействием искажения, вызванного вторым электроном куперовской пары, возвращается в прежнее состояние. Эту ситуацию можно сравнить с различием между движением стада коров и отдельных животных из стада, которые отклоняются от прямого пути, обходя камни, но основная масса стада при этом продолжает двигаться вперед, не обращая внимания на помехи. Поскольку куперовские пары устойчивы по отношению к рассеянию, они могут свободно переносить заряд по кристаллу, и, следовательно, приводить к сверхпроводимости.

Низкотемпературная сверхпроводимость возникает как результат образования куперовских пар при взаимодействии между электронами и атомами кристалла.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Volatron Y.-J. F., Burdett J. K., An introduction to molecular orbitals. Oxford University Press, 1993. Хороший обзор по проблеме химической связи, особое внимание уделяется локализованным орбиталям.

DeKock R. L., Gray H. B., Chemical structure and bonding. Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1980.

Albright T. A., Burdett J. K., Orbital interactions in chemistry. Wiley, New York, 1985. В этой книге есть подробное обсуждение изолобальности.

Murrell J. N., Kettle S. F. A., Tedder J. M., The chemical bond. Wiley, New York, 1978.

Albright T. A., Burdett J. K., Problems in molecular orbital theory. Oxford University Press, 1992.

Более подробные обсуждения можно найти в следующих книгах:

Webster B., Chemical bonding theory. Blackwell Scientific, Oxford, 1990.

Mingos D. M. P., Essential trends in inorganic chemistry. Oxford University Press, 1998. Обзор неорганической химии с точки зрения изучения структур и связей.

УПРАЖНЕНИЯ

3.1 Напишите структуры Льюиса, обозначив электроны точками, для а) $GeCl_3^-$; б) FCO_2^-; в) CO_3^{2-}; г) $AlCl_4^-$; д) NOF. В тех случаях, когда существует несколько резонансных структур, приведите все основные формы.

3.2 Постройте структуры Льюиса резонансных форм ONC^- и NCO^-, присвойте каждому атому формальный заряд. Какая резонансная форма будет преобладающей в каждом случае?

3.3 а) Напишите структуры Льюиса основных резонансных форм NO_2^-. б) Укажите формальные заряды. в) Укажите степени окисления атомов. г) Покажите, применимы ли степени окисления или формальные заряды для 1) определения преобладающей резонансной структуры Льюиса среди нескольких форм; 2) определения возможности окисления или восстановления азота; 3) определения физического заряда атома азота.

3.4 Напишите структуры Льюиса для а) XeF_4; б) PF_5; в) BrF_3; г) $TeCl_4$; д) ICl_2^-.

3.5 Какую форму будут иметь молекулы (ионы): а) SO_3; б) SO_3^{2-}; в) IF_5?

3.6 Твердый пентахлорид фосфора имеет ионную структуру, образованную катионами PCl_4^+ и анионами PCl_6^-, но в газообразном виде состоит из молекул. Каковы формы ионов в твердом веществе?

3.7 Используя ковалентные радиусы из табл. 3.4, рассчитайте длины связей в а) CCl_4 (1,77 Å); б) $SiCl_4$ (2,01 Å); в) $GeCl_4$ (2,10 Å). (В скобках для сравнения даны экспериментальные значения.)

3.8 Зная, что энтальпия связи B(Si=O) равна 640 кДж/моль, покажите, что анализ энтальпий связи предсказывает для соединений кремния с кислородом большую устойчивость трехмерной структуры, состоящей из тетраэдров с одинарными связями Si–O, по сравнению с дискретными молекулами, содержащими двойную связь Si=O.

3.9 Устойчивые формы для азота и фосфора — N_2(г.) и P_4(тв.) соответственно. Объясните различие с точки зрения энтальпий одинарных и кратных связей.

3.10 Используя данные табл. 3.5, рассчитайте стандартную энтальпию реакции $2H_2$(г.) + O_2(г.) → $2H_2O$(г.). (Экспериментальное значение −484 кДж/моль.) Объясните различие между расчетным и экспериментальным значениями.

3.11 Используя средние значения энтальпий связи, предскажите значения стандартных энтальпий реакций:

а) S_2^{2-}(г.) + $\frac{1}{4}S_8$(г.) → S_4^{2-}(г.)

б) O_2^{2-}(г.) + O_2(г.) → O_4^{2-}(г.)

Предположите, что неизвестный ион O_4^{2-} представляет собой аналог S_4^{2-} (цепочка атомов, соединенных одинарными связями).

3.12 Используя диаграммы молекулярных орбиталей, определите число неспаренных электронов в а) O_2^-; б) O_2^+; в) BN; г) NO^-.

3.13 Используя рис. 3.17, напишите электронные конфигурации для а) Be_2; б) B_2; в) C_2^-; г) F_2^+; изобразите форму ВЗМО для каждого случая.

3.14 На основании конфигураций молекулярных орбиталей определите порядок связей по методу МО в а) S_2; б) Cl_2; в) NO^-. Сравните полученные значения с порядками связей, найденными из структур Льюиса. (NO имеет такие же орбитали, как и O_2.)

3.15 Какими изменениями длины и порядка связей сопровождаются следующие процессы ионизации: а) $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$; б) $N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$; в) $NO \rightarrow NO^+ + e^-$?

3.16 а) Сколько независимых линейных комбинаций существует для четырех $1s$-орбиталей? б) Нарисуйте линейные комбинации $1s$-орбиталей атомов H для гипотетической молекулы H_4. в) Учитывая несвязывающие и разрыхляющие взаимодействия, расположите орбитали в порядке возрастания энергии.

3.17 а) Постройте все молекулярные орбитали линейного иона $[HHeH]^{2+}$, используя базисные $1s$-орбитали каждого атома и учитывая образующиеся узловые поверхности. б) Расположите все МО в порядке увеличения энергии. в) Укажите заселенность МО. г) Будет ли устойчив $[HHeH]^{2+}$ в изолированном состоянии или в растворе? Ответ обоснуйте.

3.18 Основываясь на обсуждении молекулярных орбиталей NH_3, приведенном в данной главе, найдите средний порядок связи N—H в молекуле, разделив общее число связей на число NH-групп.

3.19 На основании относительного расположения уровней энергии атомных и молекулярных орбиталей (рис. 3.34) определите характер (принадлежит преимущественно атому S или F) граничных орбиталей e (ВЗМО) и $2t$ (НСМО) в молекуле SF_6. Ответ обоснуйте.

3.20 Классифицируйте гипотетические ионы как электронодефицитные или электроноизбыточные: а) квадратный H_4^{2+}; б) угловой O_3^{2-}. Может ли какой-нибудь из них существовать?

3.21 Определите: а) состоящую из азота и водорода молекулу (или молекулярный фрагмент), изолобальную CH_3^-; б) состоящую из бора и водорода молекулу (или молекулярный фрагмент), изолобальную атому O; в) азотсодержащую частицу, изолобальную $[Mn(CO)_5]^-$.

3.22 а) Нарисуйте схематически зонную структуру, позволяющую отличить металлический проводник от полупроводника. б) Объясните, как можно использовать температурную зависимость электропроводности для различения металлических проводников и полупроводников. в) Можно ли использовать температурную зависимость электропроводности, чтобы отличить полупроводник от изолятора?

3.23 Какого типа полупроводниками (n или p) являются следующие системы: а) германий, легированный мышьяком; б) германий, легированный галлием; в) германий, легированный кремнием.

3.24 Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости в чистом диоксиде титана(IV) требует поглощения света с длиной волны менее 350 нм. Рассчитайте ширину запрещенной зоны в электронвольтах.

3.25 При нагревании оксида титана(IV) в водороде появляется синяя окраска, обусловленная поглощением красного света. Какому типу легирования (p или n) соответствует восстановление титана(IV) до титана(III)?

3.26 Арсенид галлия является полупроводником, широко применяющимся в излучающих диодах (с красным свечением) для изготовления индикаторов, и внедряется как материал для процессоров в суперкомпьютерах. К какому типу легирования (n или p) относится легирование арсенида галлия (GaAs) селеном (на место As)?

3.27 Сульфид кадмия CdS используется как фотопроводник в экспонометрах. Ширина его запрещенной зоны около 2,4 эВ. Какова максимальная длина волны света, достаточная для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости?

3.28 Ширина запрещенной зоны кремния, полученная из спектров оптического поглощения, равна 1,12 эВ. Рассчитайте отношение значений удельной электропроводности при 373 K и 273 K.

ЗАДАНИЯ

3.1 Используя понятия из гл. 1, в частности эффекты проникновения и экранирования радиальной волновой функции, объясните изменение ковалентного радиуса для одинарной связи в зависимости от положения элемента в периодической системе.

3.2 Основываясь на энтальпиях связи, объясните преобладание в веществах земной коры связей SiO по сравнению со связями SiSi и SiH. Как и почему поведение кремния отличается от поведения углерода?

3.3 Когда атом гелия поглощает фотон с образованием возбужденной конфигурации $1s^1 2s^1$ (далее обозначается He^*), может образоваться слабая связь с другим атомом гелия, дающая двухатомную молекулу $HeHe^*$. Объясните это с точки зрения метода молекулярных орбиталей.

3.4 Постройте приблизительную диаграмму энергетических уровней для гипотетической плоской формы молекулы NH_3. Можно обратиться к приложению 4, чтобы определить подходящие орбитали центрального атома N и треугольной частицы H_3. С учетом атомных уровней энергии разместите орбитали N и H_3 по сторонам диаграммы. Затем, оценив влияние связывающих и разрыхляющих взаимодействий и энергии исходных орбиталей, постройте молекулярные орбитали в центре диаграммы, указав линиями вклад атомных орбиталей в молекулярные. Значения энергий атомных орбиталей следующие: $H1s = -13{,}6$ эВ, $N2s = -26{,}0$ эВ, $N2p = -13{,}4$ эВ.

3.5 а) Используя компьютерную программу расчета строения молекулярных орбиталей по расширенному методу Хюккеля[1)] или входные и выходные данные этой программы, постройте диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей, чтобы соотнести энергии молекулярных (из выходных данных) и атомных (из входных данных) орбиталей, и отметьте заселенность МО (см. рис. 3.17) для одной из следующих молекул: HF (длина связи 0,92 Å), HCl (1,27 Å) или CS (1,53 Å). б) По выходным данным нарисуйте форму занятых орбиталей, показав цветом знак атомных орбиталей, а размером — их амплитуду.

3.6 Выполните расчеты МО по расширенному методу Хюккеля для молекулы H_3, используя данные из задания 3.4 и расстояния H—H как для молекулы NH_3 (N—H = 1,02 Å, ∠HNH = 107°), а затем проделайте аналогичные расчеты для NH_3. Используйте энергии орбиталей $N2s$ и $N2p$ из задания 3.4. На основании полученных данных постройте диаграмму энергетических уровней, обозначьте их в соответствии с симметрией и соотнесите с орбиталями N и H_3 с подходящей симметрией. Сравните результат с качественным объяснением в задании 3.4.

[1)] Подходящими программами являются: QCMP001 из QCPE, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN; CACAO, C. Meali and D. M. Proserpio, J. Chem. Educ., **67**, 3399 (1990); PLOT3D, J. A. Bertrand and M. R. Johnson, School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.

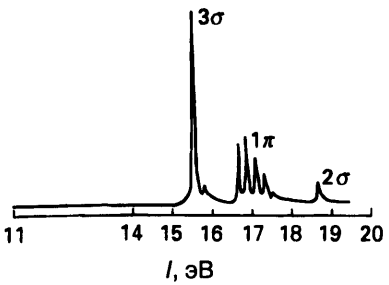


Рис. 3.61. УФ фотоэлектронный спектр CO с использованием излучения с энергией 21 эВ.

3.7 Проведите отнесения линий УФ фотоэлектронного спектра молекулы CO (рис. 3.61) и предскажите вид спектра молекулы SO.

3.8 Эмиссионный рентгеновский спектр оксида алюминия (K-серия) показан на рис. 3.53. Излучение обусловлено «падением» валентных электронов на вакансии K-оболочки (название оболочки с $n = 1$), образованные в результате бомбардировки электронами. Соответствующее поглощение возникает при переходе электрона с K-оболочки в зону проводимости. Какова ширина запрещенной зоны в Al_2O_3? Является ли он полупроводником или изолятором? Где энергетические уровни плотнее — у краев зон или в центре? Какой пик показывает распределение энергетических уровней, относящихся главным образом к атомам кислорода?

3.9 Электропроводность висмута равна $9{,}1 \cdot 10^5$ См/м при 273 K, $6{,}4 \cdot 10^5$ См/м при 373 K и $7{,}8 \cdot 10^5$ См/м при 573 K. К какому типу материалов относится висмут? Температура плавления висмута 271°C.

3.10 Электропроводность VO резко возрастает с увеличением температуры до 125 K и достигает $1 \cdot 10^{-4}$ См/м. Около 125 K проводимость внезапно возрастает до $1 \cdot 10^2$ См/м и далее медленно убывает до $5 \cdot 10^1$ См/м при 400 K. Как можно классифицировать: а) низкотемпературную форму VO; б) высокотемпературную форму VO?

3.11 Нейтральный молекулярный фрагмент NH_2 имеет угловую форму. Как изменится угол в возбужденной форме? Объясните. (Подсказка: см. рис. 3.38.)

3.12 Ширина запрещенной зоны чистого Si, определенная по спектрам оптического поглощения, составляет 1,14 эВ. Рассчитайте отношение значений электропроводности кремния при 100 °C и 0 °C.

3.13 Предскажите изменение разницы в энергиях между ВЗМО и НСМО в SF_6 при растяжении всех шести связей S—F на одну и ту же величину. (Подсказка: см. рис. 3.34.)

3.14 Из рис. 3.27 можно неправильно заключить, что одинарная связь P—P слабее, чем более короткая одинарная связь N—N. Что неправильно в таком выводе?

3.15 Когда NiO, плохой проводник при 25 °C, нагревают на воздухе до 800 °C, его электропроводность сильно возрастает. Поведение какого из оксидов, FeO или ZnO, больше напоминает поведение NiO? Почему? (Подсказка: см. приложение 1.)

4 СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Теория симметрии имеет большое значение в неорганической химии. Симметрия помогает определить физические свойства молекулы и позволяет сделать предположения о механизме реакции. В этой главе симметрия молекул рассматривается с точки зрения теории групп. Анализ симметрии необходим при построении молекулярных орбиталей и обсуждении электронного строения молекул, он также упрощает описание молекулярных колебаний.

Систематический анализ симметрии основан на **теории групп**. Теория групп — очень плодотворный и эффективный аппарат, но на данном этапе достаточно ограничиться его использованием для классификации молекул, построения молекулярных орбиталей и анализа молекулярных колебаний и правил запрета. На основе симметрии можно делать заключения о некоторых свойствах молекул без всяких вычислений. Некоторые выводы из теории групп понятны просто с точки зрения здравого смысла, однако в силу строгого и систематического подхода она позволяет делать определенные заключения и в тех случаях, когда следствия симметрии не столь очевидны.

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ СИММЕТРИИ

Прежде всего нужно дать строгое, а не интуитивное определение симметрии молекулы и разработать метод для обозначения и описания этой симметрии. В последующих главах станет ясно, что анализ симметрии — один из самых распространенных методов в неорганической химии.

4.1. Операции симметрии и элементы симметрии

В основе теории симметрии лежит понятие **операции симметрии**, представляющей собой действие (например, поворот на определенный угол), при выполнении которого молекула совмещается сама с собой. Такой операцией является поворот молекулы H_2O на 180° (но не на меньший угол) вокруг биссектрисы угла HOH. С каждой операцией симметрии связан **элемент симметрии** — точка, линия или плоскость, относительно которой осуществляется операция

Таблица 4.1. Некоторые важные операции симметрии и соответствующие им элементы симметрии

Элемент симметрии	*Операция симметрии*	*Символ*
	Единичная операция (тождество)[а]	E
Поворотная ось симметрии n-го порядка	Поворот на $2\pi/n$	C_n
Плоскость зеркального отражения	Отражение	σ
Центр инверсии	Инверсия	i
Зеркально-поворотная ось симметрии n-го порядка[б]	Поворот на $2\pi/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения	S_n

[а] Элементом симметрии можно считать пространство в целом.
[б] Заметим, что $S_1 = \sigma$, $S_2 = i$.

симметрии. Наиболее важные операции симметрии и соответствующие им элементы приведены в табл. 4.1. Все эти операции оставляют хотя бы одну точку в молекуле неподвижной, так же как при вращении сферы остается неподвижным ее центр, поэтому они называются операциями **точечных групп симметрии**.

Единичная операция симметрии E оставляет всю молекулу неподвижной. Каждая молекула имеет хотя бы эту операцию симметрии (некоторые — только ее), поэтому она необходима для классификации всех молекул по симметрии. Вращение молекулы H_2O на угол 180° вокруг биссектрисы угла HOH — это операция симметрии, поэтому молекула H_2O имеет ось симметрии второго порядка C_2 (рис. 4.1). В общем случае, поворот является операцией симметрии, если молекула переходит сама в себя после поворота на угол $360°/n$. Соответствующий элемент симметрии, поворотная ось симметрии n-го порядка C_n, — это линия, вокруг которой происходит вращение. Тригонально-пирамидальная молекула NH_3 имеет ось симметрии третьего порядка C_3, но с этим элементом симметрии связаны две операции: поворот на 120° по часовой стрелке и поворот на такой же угол против часовой стрелки (рис. 4.2). Эти две операции обозначаются C_3^+ и C_3^- соответственно. Заметим, что C_2^+ и C_2^- идентичны, поэтому оси симметрии C_2 соответствует только одна операция симметрии (как в H_2O).

Отражение молекулы H_2O в одной из двух плоскостей, показанных на рис. 4.3, — это операция симметрии; соответствующий элемент симметрии — **плоскость зеркального отражения** σ. Молекула H_2O имеет две плоскости зеркального отражения, которые пересекаются по биссектрисе угла HOH. Поскольку плоскости вертикальные, т. е. параллельны поворотной оси, они обозначаются индексом v — σ_v и σ'_v. Молекула бензола C_6H_6 также имеет плоскость симметрии σ_h, которая лежит в плоскости молекулы. Индекс h означает, что плоскость расположена горизонтально, т. е. главная поворотная ось молекулы перпендикулярна ей. Эта молекула имеет еще два набора из трех плос-

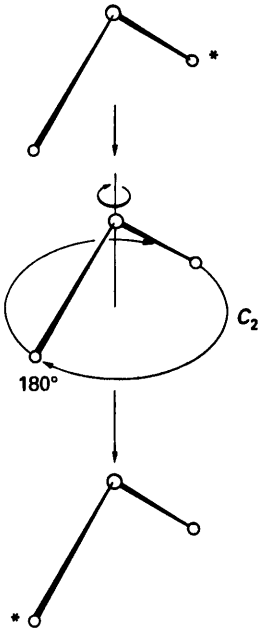


Рис. 4.1. Молекулу H_2O можно повернуть на любой угол вокруг биссектрисы угла HOH, но только при повороте на угол 180° (C_2) она совмещается сама с собой.

костей зеркального отражения, которые пересекаются по оси шестого порядка (рис. 4.4). Плоскости, проходящие через атомы C бензольного кольца (и соответствующие им операции симметрии), обозначаются σ_v, а плоскости, которые проходят через биссектрисы углов между атомами C, — σ_d. Индекс d означает «dihedral» и показывает, что эта плоскость делит пополам угол между двумя осями C_2 (оси связей C—H).

Операция **инверсии** — это отражение в точке. Если провести прямые линии через каждый атом и эту точку, то «отраженные» атомы располагаются на тех же прямых и на том же расстоянии, что и исходные атомы, но по другую сторону от центральной точки (рис. 4.5). В молекуле CO_2 такая точка расположена на атоме C, а операция инверсии меняет местами два атома кислорода.

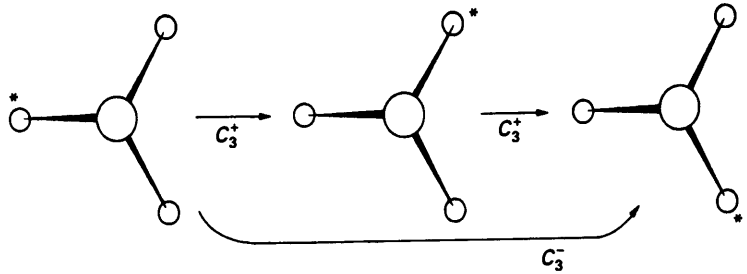


Рис. 4.2. Поворотная ось третьего порядка в молекуле NH_3 и соответствующие ей операции симметрии. С этой осью связаны две операции: поворот на 120° (C_3^+) и поворот на −120° (C_3^-).

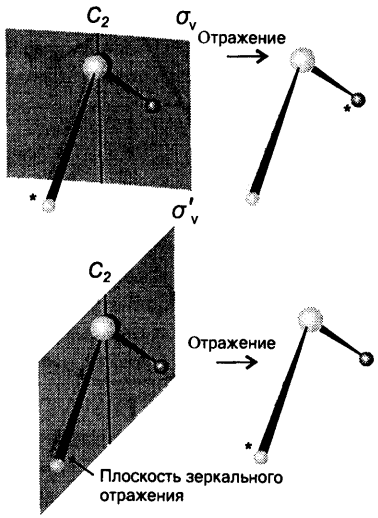


Рис. 4.3. Две вертикальные плоскости зеркального отражения σ_v и σ'_v в молекуле H_2O и соответствующие им операции симметрии. Обе плоскости проходят через ось C_2.

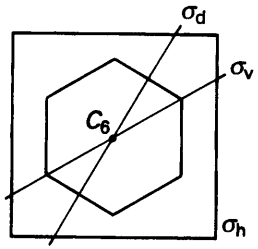


Рис. 4.4. Некоторые элементы симметрии бензольного кольца. Существует одна горизонтальная плоскость симметрии σ_h и два набора вертикальных плоскостей зеркального отражения (σ_v и σ_d); показано по одной плоскости из каждого набора.

В октаэдрической молекуле (например, SF_6), эта точка лежит в середине молекулы (на атоме серы), а при инверсии меняются местами расположенные друг против друга атомы фтора. Элемент симметрии — точка, через которую проводятся прямые, называется **центром инверсии** i (или центром симметрии). Центр инверсии молекулы CO_2 лежит на атоме C, а в молекуле SF_6 — на атоме серы. Но центр симметрии не обязательно расположен на атоме: в молекуле N_2 центр инверсии лежит посередине между двумя атомами азота. Молекула

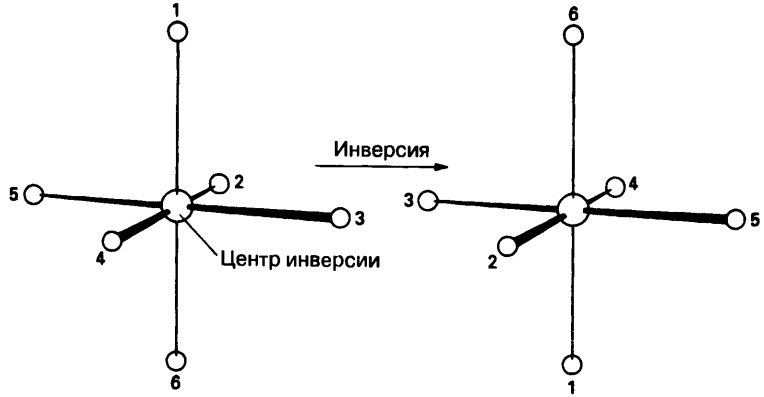


Рис. 4.5. Операция инверсии и центр инверсии в молекуле SF_6.

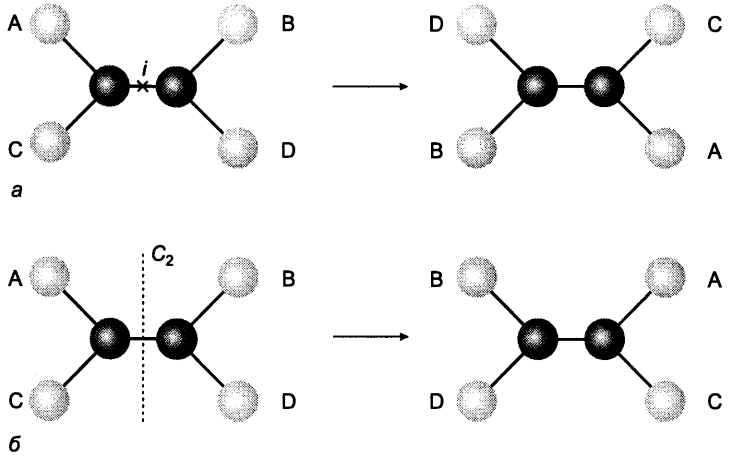


Рис. 4.6. Следует внимательно следить за тем, чтобы не путать операцию инверсии (*а*) и поворот вокруг оси симметрии второго порядка (*б*), хотя в частном случае обе операции могут приводить к одинаковому результату.

H_2O не имеет центра симметрии. Тетраэдрические молекулы AB_4, например $Ni(CO)_4$, тоже не имеют центра инверсии. Хотя инверсия и поворот на 180° вокруг оси симметрии второго порядка иногда приводят к одному и тому же результату (рис. 4.6), но это частный случай, и, вообще говоря, две операции должны быть ясно различимы.

Вращение с отражением — это сложная операция (и одна из самых трудных для идентификации в молекуле). Она состоит из поворота молекулы на определенный угол вокруг оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси (рис. 4.7). Любой поворот может быть осуществлен в реальном пространстве; операцию зеркального поворота (или поворота с отражением) нельзя провести в реальном пространстве, так как она превращает «левый» объект (например, левую руку) в «правый» (в правую руку). На рисунке показан зеркальный поворот вокруг оси 4-го порядка в тетраэдрической молекуле CH_4. В данном случае операция симметрии состоит из поворота на

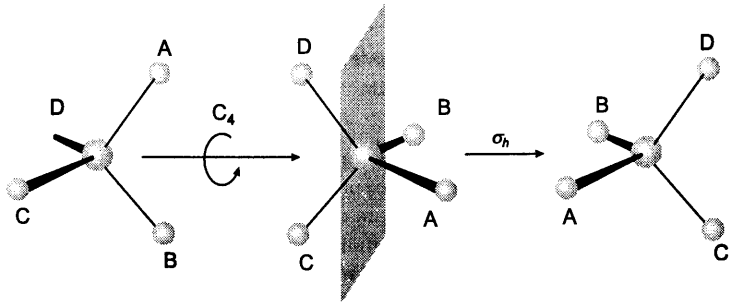
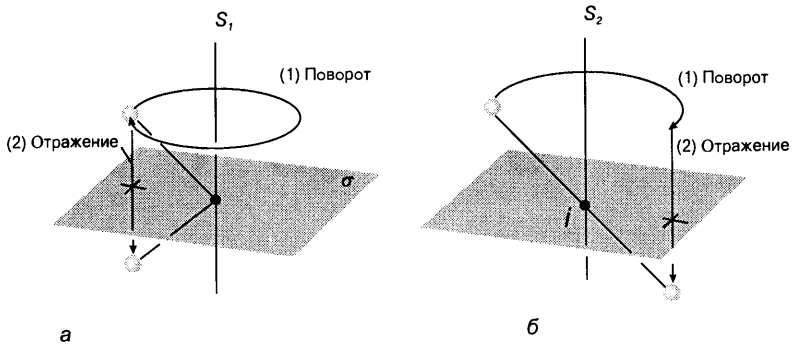


Рис. 4.7. Зеркально-поворотная ось симметрии 4-го порядка S_4 в молекуле CH_4.



а *б*

Рис. 4.8. Ось S_1 эквивалентна плоскости отражения (*а*), а ось S_2 — центру инверсии (*б*).

90° вокруг оси, являющейся биссектрисой двух углов HCH, с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси. В то же время поворот вокруг оси симметрии 4-го порядка и зеркальное отражение сами по себе не присущи молекуле CH_4. В результате проведения этих отдельных операций молекула не совмещается сама с собой, но их совместное выполнение является операцией симметрии, потому что в итоге молекула занимает точно такое же положение, что и до выполнения операций. Этот поворот на 90° с отражением обозначается S_4. Элемент симметрии, **зеркально-поворотная ось** S_n (в данном случае S_4), — это соответствующая комбинация поворотной оси n-го порядка и перпендикулярной ей плоскости зеркального отражения.

Операция S_1, соответствущая повороту на полные 360° с последующим отражением в горизонтальной плоскости, эквивалентна простому отражению в этой плоскости, поэтому S_1 и σ_h обозначают одно и то же; чаще используется символ σ_h, а не S_1. Аналогично, операция симметрии S_2, т. е. поворот на 180° с последующим отражением в горизонтальной плоскости, эквивалентна инверсии i (рис. 4.8), символ i является более употребительным, чем S_2.

Каждой операции симметрии соответствует элемент симметрии; элементы симметрии включают поворотные оси, плоскости зеркального отражения, центр инверсии и зеркально-поворотные оси.

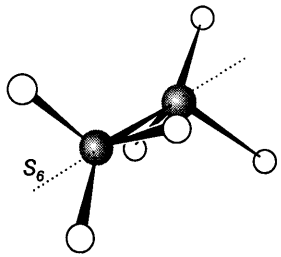
Пример 4.1. ***Определение элементов симметрии.***
Определите конформацию молекулы CH_3CH_3, которая имеет зеркально-поворотную ось симметрии S_6.

Ответ. Нужно найти конформацию, которая перейдет сама в себя после поворота на угол $360°/6 = 60°$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси. Конформация и расположение оси показаны на схеме (**1**); эта «заторможенная» конформация имеет и наименьшую энергию, но энергия не может быть предсказана только на основе анализа симметрии.

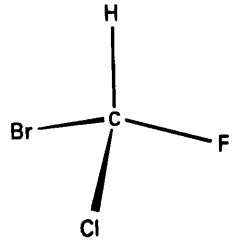
Вопрос 4.1. Найдите оси C_3 в ионе NH_4^+. Сколько таких осей имеет данная частица?

4.2. Точечные группы симметрии молекул

Для того чтобы определить точечную группу симметрии молекулы, нужно перечислить элементы симметрии, присущие ей, и сравнить этот перечень с наборами элементов симметрии, составляющими соответствующие точечные группы. Элементы симметрии, которые определяют каждую точечную группу, приведены в табл. 4.2. Например, если молекула имеет только единичный элемент симметрии (CHBrClF; (**2**)), то следует выбрать группу, которая содержит только этот элемент. Поскольку группа C_1 имеет только один единичный элемент E, значит, молекула CHBrClF принадлежит к этой точечной группе симметрии. Молекула CH_2BrCl принадлежит к более богатой операциями симметрии группе: в ее состав входят единичный элемент E (он входит в состав всех групп симметрии) и плоскость зеркального отражения. Группа элементов (E, σ) называется C_s, значит, и молекула CH_2BrCl принадлежит к этой группе. Такая процедура может быть продолжена, а молекулы отнесены к точечным группам в соответствии со своими элементами симметрии. Некоторые наиболее часто встречающиеся точечные группы симметрии и их обозначения приведены в табл. 4.2. Отнесение молекулы к конкретной группе состоит в определении ее элементов симметрии и сравнении с таблицей. На практике формы молекул, приведенные в таблице, дают хорошую подсказку для определения точечной группы симметрии молекулы (по крайней мере в простых случаях). Схема на рис. 4.9 может быть использована для определения самых простых точечных групп путем ответов на вопросы, которые на каждом этапе определяют направление движения по схеме.



1 Ось S_6



2 CHBrClF

Пример 4.2. ***Определение точечной группы симметрии молекулы.***
К каким точечным группам относятся молекулы H_2O и NH_3?

Ответ. Используем схему на рис. 4.9. Элементы симметрии этих молекул показаны на рис. 4.10. а) Молекула H_2O имеет единичный элемент симметрии E, поворотную ось второго порядка (C_2) и две вертикальные плоскости зеркального отражения (σ_v и σ_v'). Этот набор элементов симметрии (E, C_2, σ_v и σ_v') соответствует группе C_{2v}. б) Молекула NH_3 имеет единичный элемент симметрии, поворотную ось 3-го порядка (C_3) и три вертикальные плоскости зеркального отражения ($3\sigma_v$). Такой набор элементов симметрии (E, C_3, $3\sigma_v$) соответствует группе C_{3v}.

Вопрос 4.2. Определите точечную группу симметрии: а) плоской треугольной молекулы BF_3; б) тетраэдрического иона SO_4^{2-}.

Таблица 4.2. Состав некоторых распространенных точечных групп симметрии[a)]

Точечная группа	*Элементы симметрии*	*Геометрическая форма*	*Примеры*
C_1	E		$SiBrClFl$
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$		H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		NH_3, PCl_3, $POCl_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, C_{\infty}, \ldots, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, C_2(x,y,z), \sigma(xy,yz,zx), i$		N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3$		BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF_4, *транс*-MA_4B_2
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \ldots, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \ldots, \infty C_2$		H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_4$		CH_4, $SiCl_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 3\sigma_v$		SF_6

[a)] Перечислены не все элементы в каждой группе, но перечисленного достаточно, чтобы однозначно установить соответствие.

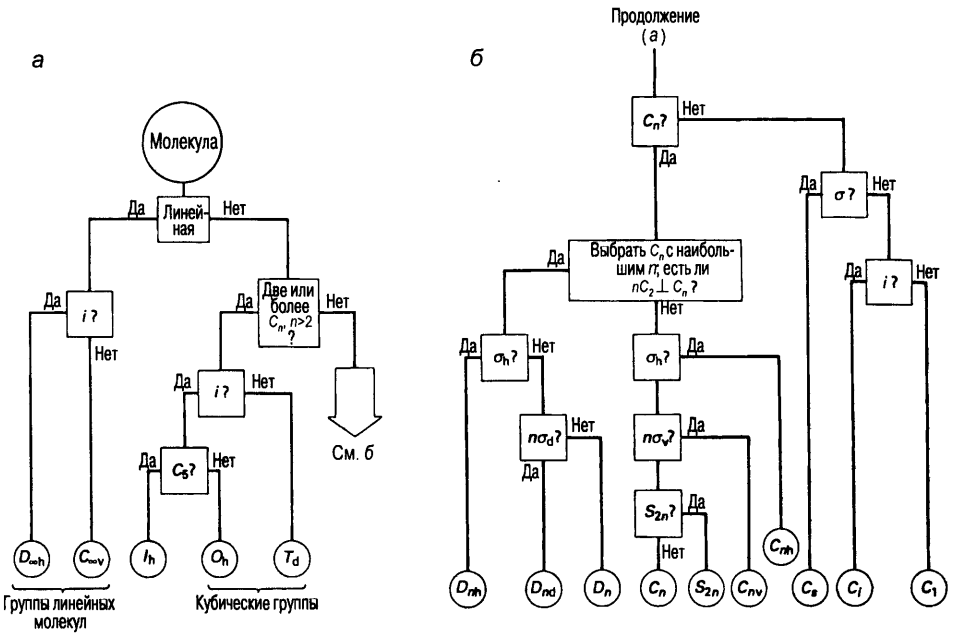
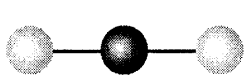
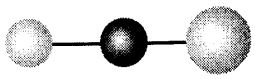


Рис. 4.9. Схема определения точечной группы симметрии молекулы. После прохождения стадии (***а***) можно перейти к схеме (***б***), если это необходимо. Символы, сопровождающие каждый шаг, относятся к элементам симметрии, а не к операциям симметрии.

Полезно уметь определять с первого взгляда точечную группу некоторых обычных молекул. Линейные молекулы с центром симметрии (H_2, CO_2, HC≡CH; (**3**)) относятся к группе $D_{\infty h}$. Линейные молекулы, которые не имеют центра симметрии (HCl, OCS, NNO; (**4**)), относятся к точечной группе $C_{\infty v}$. Тетраэдрические (T_d) и октаэдрические (O_h) молекулы (рис. 4.11) имеют более одной главной оси симметрии: тетраэдрическая молекула CH_4, например, имеет четыре оси C_3, проходящие по связям C–H. Родственная последней группа икосаэдра I_h имеет 12 осей симметрии 5-го порядка (рис. 4.12). Данная группа симметрии имеет важное значение для соединений бора и молекул фуллеренов C_{60}.



3 $D_{\infty h}$



4 $C_{\infty v}$

Распределение молекул по точечным группам симметрии очень неравномерно. Одними из самых распространенных являются низкосимметричные группы C_1 и C_s, группы ряда полярных молекул C_{2v} (например, SO_2) и C_{3v} (например, NH_3) и высокосимметричные тетраэдрическая и октаэдрическая группы. Многие линейные молекулы относятся к группам $C_{\infty v}$ (HCl, OCS) и $D_{\infty h}$ (Cl_2,

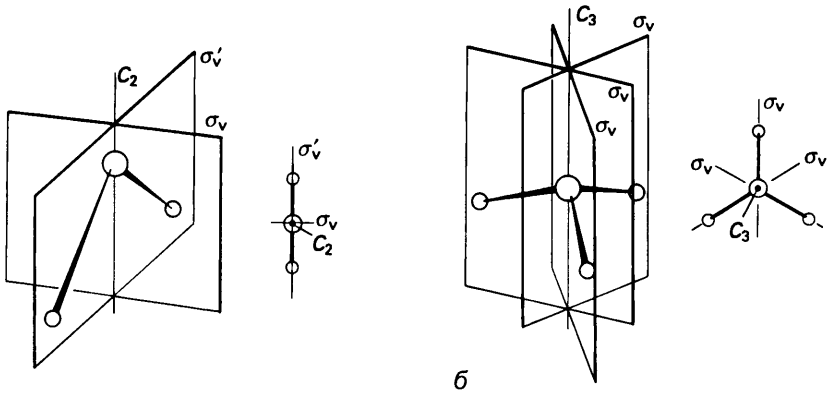


Рис. 4.10. Элементы симметрии молекул H_2O (*а*) и NH_3 (*б*). Справа на схемах показан взгляд сверху на диаграммы, расположенные слева.

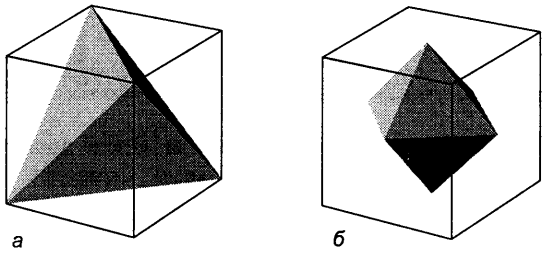


Рис. 4.11. Фигуры, относящиеся к группам симметрии тетраэдра T_d (*а*) и октаэдра O_h (*б*). Обе эти группы являются производными от группы симметрии куба.

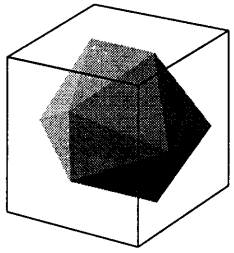
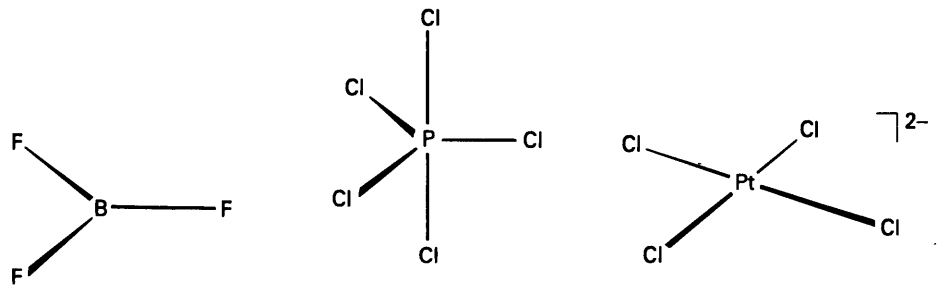
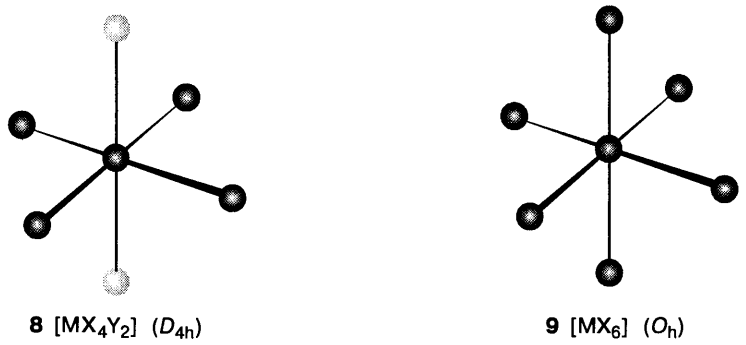


Рис. 4.12. Правильный икосаэдр с точечной группой симметрии I_h и его соотношение с кубом.

CO_2), ряд плоских треугольных молекул (например, BF_3 (**5**)) относятся к группе D_{3h}, тригонально-бипирамидальные молекулы (как PCl_5 (**6**)) также относятся к группе D_{3h}, а плоские квадратные молекулы — к группе D_{4h} (**7**). Так называемые «октаэдрические» молекулы с двумя заместителями другого типа



5 BF_3 (D_{3h}) **6** PCl_5 (D_{3h}) **7** $[PtCl_4]^{2-}$ (D_{4h})



8 $[MX_4Y_2]$ (D_{4h}) **9** $[MX_6]$ (O_h)

в противолежащих вершинах (**8**) также относятся к этой группе D_{4h}. Последний пример показывает, что классификация молекул по группам симметрии точнее, чем простое использование терминов «октаэдрическая» и «тетраэдрическая». Например, молекула может быть названа октаэдрической, даже если все вершины вокруг центрального атома заняты различными группами. Однако к октаэдрической группе симметрии относятся только молекулы с шестью одинаковыми заместителями (**9**).

Точечные группы симметрии молекул можно определить путем выявления всех элементов симметрии, присущих данной молекуле, и сравнения этого перечня с набором элементов симметрии соответствующей точечной группы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ

Важной областью применения симметрии в неорганической химии является построение и обозначение типа молекулярных орбиталей (см. разд. 4.5–4.7). Однако классификация молекул по точечным группам используется и для других целей. Например, для ответа на вопрос, будет ли молекула полярна или хиральна. При этом в большинстве случаев нет необходимости обращаться к теории групп, но рассматриваемые примеры дают представление о подходе, который может быть применен, когда ответ не очевиден.

4.3. Полярные молекулы

Полярные молекулы — это молекулы с постоянным электрическим дипольным моментом. Существуют определенные элементы симметрии, которые исключают существование постоянного дипольного момента у молекулы или запрещают его определенные ориентации. Во-первых, *молекула не может быть полярна, если у нее есть центр инверсии.* Инверсия подразумевает, что молекула имеет одинаковое распределение зарядов во всех диаметрально противоположных относительно центра точках. Эта симметрия исключает дипольный момент. Во-вторых, по той же причине вектор дипольного момента не

может лежать перпендикулярно плоскости зеркального отражения или поворотной оси, которые присутствуют в молекуле. Например, плоскость отражения требует наличия одинаковых атомов по обе стороны плоскости, поэтому не может быть дипольного момента, перпендикулярного плоскости. Аналогично, ось симметрии предполагает наличие одинаковых атомов в точках, связанных операцией поворота, что исключает возможность существования дипольного момента в плоскости, перпендикулярной оси. Таким образом:

1. Молекула не может быть полярна, если она имеет центр инверсии.
2. Молекула не может иметь электрический дипольный момент, перпендикулярный плоскости зеркального отражения.
3. Молекула не может иметь электрический дипольный момент, перпендикулярный любой поворотной оси молекулы.

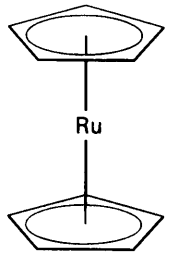
Некоторые молекулы имеют ось симетрии, которая запрещает наличие дипольного момента в одной плоскости, и другую ось симметрии или плоскость зеркального отражения, которые запрещают его в другом направлении. Наличие двух или более таких элементов симметрии в молекуле исключает вообще возможность присутствия дипольного момента. Например, любая молекула, которая имеет ось C_n и перпендикулярную ей ось C_2 или плоскость σ_h, не может обладать дипольным моментом ни в каком направлении. К таким молекулам относятся все молекулы с группой симметрии D, поэтому они неполярны; следовательно, молекула BF_3 (D_{3h}) неполярна. Молекулы, относящиеся к тетраэдрической, октаэдрической и икосаэдрической группам, имеют несколько взаимно перпендикулярных поворотных осей, что накладывает запрет на существование дипольного момента в любом направлении, поэтому такие молекулы неполярны; следовательно, SF_6 (O_h) и CH_4 (T_d) неполярны.

Молекула не может быть полярна, если относится к любой из следующих точечных групп симметрии: 1) к любой группе, включающей центр инверсии; 2) к любой группе D и ее производным; 3) к кубическим группам (T и O), икосаэдрической группе (I) и их модификациям.

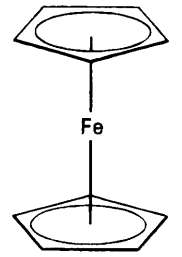
Пример 4.3. ***Оценка полярности молекулы.***
Молекула рутеноцена (**10**) имеет форму пентагональной призмы («сэндвича») с атомом Ru между двумя кольцами C_5H_5. Полярна ли она?

Ответ. Сначала нужно решить, не относится ли эта молекула к группам симметрии D или кубическим, которые исключают наличие постоянного электрического дипольного момента. Обращение к рис. 4.9 показывает, что пентагональная призма относится к точечной группе D_{5h}. Следовательно, молекула должна быть неполярна.

Вопрос 4.3. Конформация молекулы ферроцена, энергия которой на 4 кДж/моль (0,04 эВ) выше самой низкой по энергии конфигурации, имеет форму пентагональной антипризмы (**11**). Определите, полярна ли данная молекула.



10 Рутеноцен $Ru(Cp)_2$



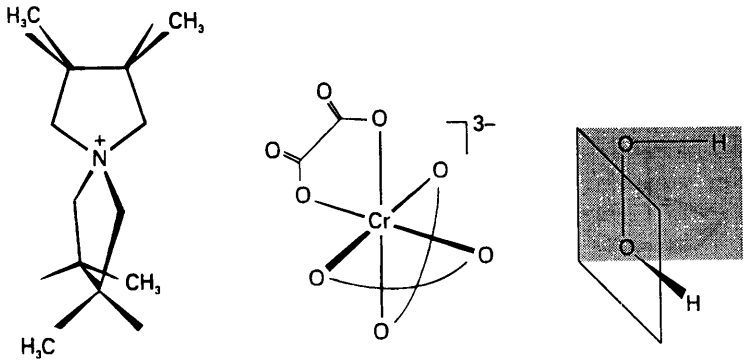
11 Ферроцен (конформация с более высокой энергией) $Fe(Cp)_2$

4.4. Хиральные молекулы

Хиральная молекула (от греческого слова «рука») — это молекула, которая не может быть совмещена со своим зеркальным отражением. Рука хиральна в том смысле, что зеркальное отражение левой руки — это правая рука, а две руки не могут быть совмещены. Если хиральные молекулы достаточно долгоживущие для проведения наблюдений, они обнаруживают **оптическую активность**, т. е. вращают плоскость поляризации света на определенную величину в определенном направлении. Хиральная молекула и ее зеркальный двойник называются **энантиомерами** (от греческого слова «двое»). Энантиомеры вращают плоскость поляризации света на одинаковую величину, но в противоположных направлениях.

Согласно теории групп критерием хиральности является отсутствие зеркально-поворотных осей S_n. Молекула с такими осями не может быть хиральной. Группы, в которые входит элемент симметрии S_n, — это группы D_{nh} (в них входит S_n), D_{nd} и некоторые кубические группы (в частности, T_d и O_h). Следовательно, такие молекулы, как CH_4 или $Ni(CO)_4$, относящиеся к группе T_d, нехиральны. Тот факт, что «тетраэдрический» углерод обладает оптической активностью (как в CHClBrF) служит дополнительным доказательством, что теория групп точнее в определениях, чем общепринятая терминология: молекула CHClBrF принадлежит к точечной группе C_1, а не T_d; ее нередко называют тетраэдрической, но с точки зрения теории групп она таковой не является.

При определении хиральности важно внимательно подойти к поиску зеркально-поворотной оси, так как ее проявления в молекуле могут быть замаскированы. Так, плоскость зеркального отражения эквивалентна оси S_1, а центр инверсии — оси S_2. Следовательно, молекулы, обладающие плоскостью зеркального отражения или центром инверсии, имеют зеркально-поворотную ось и не могут быть хиральными. Молекулы, не имеющие ни центра инверсии, ни плоскости зеркального отражения (и, следовательно, ни S_1, ни S_2) обычно хиральны, но надо удостовериться в том, что отсутствуют зеркально-поворотные оси более высокого порядка. Например, четвертичный ион аммо-



12 **13** $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (D_3) **14**

ния (**12**) не имеет ни плоскости отражения (S_1), ни центра инверсии (S_2), но он имеет ось S_4 (фактически он относится к группе S_4) и поэтому нехирален.

Молекула нехиральна, если: 1) имеет зеркально-поворотную ось; 2) относится к точечным группам D_{nh} или D_{nd} (но молекула может быть хиральна, если она относится к группам D_n); 3) относится к группам T_d и O_h.

Пример 4.4. ***Оценка хиральности молекулы.***
Ион $[Cr(ox)_3]^{3-}$, где ox обозначает оксалат-ион $O_2CCO_2^{2-}$, имеет структуру, показанную на схеме (**13**). Хиральна ли эта молекула?

Ответ. Сначала определим точечную группу симметрии. По схеме на рис. 4.9 находим, что ион относится к точечной группе D_3. Эта группа включает элементы симметрии (E, C_3, $3C_2$), следовательно, не содержит зеркально-поворотных осей (ни в явной, ни в скрытой форме). Комплексный ион хирален и, поскольку долгоживущий, оптически активен.

Вопрос 4.4. Хиральна ли скрученная (асимметричная) форма H_2O_2 (**14**)?

СИММЕТРИЯ ОРБИТАЛЕЙ

В следующих разделах более детально рассмотрены обозначения молекулярных орбиталей, введенные в разд. 3.11 и 3.12, и глубже проанализирован смысл их конструкции. Обсуждение будет простым и наглядным, так как его цель — дать элементарное введение в теорию групп, а не детали специальных расчетов. Задача состоит в том, чтобы показать, как определяются симметрические обозначения орбиталей из рисунков, подобных тем, что приведены в приложении 4, и оценить значение этих символов. Далее в книге все рассуждения основаны на простом чтении диаграмм молекулярных орбиталей на качественном уровне[1)].

[1)] Для детальных расчетов, на которых построен иллюстративный материал, и для конструирования комбинаций определенной симметрии см. дополнительную информацию 3.

4.5. Таблицы характеров и обозначения типов симметрии

Молекулярные орбитали двухатомных молекул (и линейных многоатомных молекул) обозначаются σ, π и т. д. Эти обозначения связаны с симметрией орбиталей относительно вращения вокруг главной оси симметрии молекулы. Те же самые символы могут быть использованы для обозначения орбиталей на основании их *локальной* симметрии относительно оси, проходящей вдоль данной связи, поэтому можно, например, говорить об орбиталях σ и π в бензоле. σ-Орбиталь не меняет знак при вращении на любой угол вокруг межъядерной оси, π-орбиталь изменяет знак, когда поворачивается на угол 180°, и т. д. (рис. 4.13). Такое обозначение орбиталей в соответствии с их поведением при вращении можно обобщить и распространить на симметрию нелинейных многоатомных молекул, где следует принимать во внимание наряду с вращением операции отражения и инверсии.

Обозначения σ и π могут быть использованы для индивидуальных *атомных* орбиталей в линейных молекулах (и, локально, в нелинейных молекулах тоже). Например, часто говорят о p_z-орбитали как имеющей σ-симметрию относительно межъядерной оси. Эта возможность классифицировать индивидуальные атомные орбитали очень важна, потому что, как отмечалось в гл. 3, только атомные орбитали, которые относятся к одному типу симметрии, дают вклад в данную молекулярную орбиталь. Например, s-орбиталь σ-симметрии одного атома и p_x-орбиталь π-симметрии его соседа не способны к образованию общей молекулярной орбитали в линейной молекуле.

Симметрические обозначения могут также быть присвоены линейной комбинации атомных орбиталей симметрически связанных атомов. Так, знак σ используется для обозначения симметрии комбинации $\phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s}$ трех $1s$-орбиталей атомов H в NH_3, и только орбитали той же симметрии атома N дают ненулевое перекрывание с этой комбинацией. Комбинации атомных орбиталей определенной симметрии, из которых строится молекулярная орбиталь, называются **симметризованными линейными комбинациями** (СЛК) атомных орбиталей.

Обозначения σ и π основаны на вращательной симметрии орбиталей по отношению к межъядерной оси. Более детальные обозначения a, a_1, e, e_g и т. д., которые используются для молекулярных орбиталей нелинейных молекул, ос-

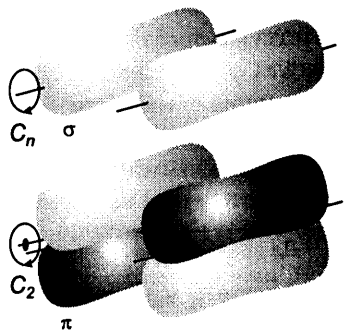


Рис. 4.13. Классификация орбиталей на σ и π основана на их симметрии относительно вращения вокруг оси. σ-Орбиталь не изменяется при любом вращении; π-орбиталь меняет знак при повороте на 180° вокруг межъядерной оси.

нованы на поведении орбиталей при всех операциях симметрии соответствующей точечной группы. Обозначения определяются в соответствии с **таблицей характеров** данной точечной группы, т. е. таблицы, которая характеризует различные типы симметрии, возможные в точечной группе. Так, когда используют обозначения σ и π, имеют в виду, что

	C_2	(т. е. поворот на 180°)
σ	$+1$	(т. е. не меняет знак)
π	-1	(т. е. меняет знак)

Эта табличка — фрагмент таблицы характеров для линейной молекулы. Число $+1$ означает, что орбиталь остается неизменной, а -1 — что она меняет знак при выполнении операции C_2.

Числа в полных таблицах характеров получаются при помощи формальных методов теории групп и называются **характерами** χ. Эти числа характеризуют существенные особенности каждого типа симметрии[1]. Далее эти особенности проиллюстрированы на примере таблицы характеров группы C_{3v} (табл. 4.3). Таблицы характеров для ряда других групп даны в приложении 4.

Таблица 4.3. Таблица характеров группы C_{3v}[a]

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	-1			R_z
E	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy), (zx, yz)	(R_x, R_y)

[a] (a, b) обозначает вырожденные пары орбиталей, при этом характеры в таблице соответствуют симметрии пары орбиталей, рассматриваемых вместе. Символ R_q обозначает поворот вокруг оси q.

Столбцы в таблице характеров соотносятся с операциями симметрии группы. Если существует несколько операций симметрии одного типа (точнее, одного *класса*), то можно собрать их вместе в один столбец. В таблице характеров группы C_{3v}, например, две операции вращения (C_3^+ и C_3^-) вокруг одной оси обозначены как $2C_3$.

Строки, которые описывают симметрию орбиталей (и другие важные свойства), определяют **типы симметрии** (обобщение обозначений σ и π). Типы симметрии обозначают неприводимые представления группы; последние соответствуют простым типам симметрии, которые могут встречаться в любой молекуле, относящейся к данной группе. Например, в линейных молекулах простые типы симметрии — это Σ, Π и т. д. По существующему соглашению, как правило (за исключением групп линейных молекул), типы симметрии обозначают заглавными буквами латинского алфавита (например, A_1 и E), но орбитали, к которым они относятся, обозначают строчными буквами курсивом (так,

[1] Для более глубокого понимания и использования таблицы характеров без слишком большого математического обоснования см. [*Atkins P. W.*, Physical chemistry. Oxford University Press and W. H. Freeman & Co, New York, 1998]. Для более строгого подхода см. [*Atkins P. W.*, *Friedman R. S.*, Molecular quantum mechanics. Oxford University Press, 1997].

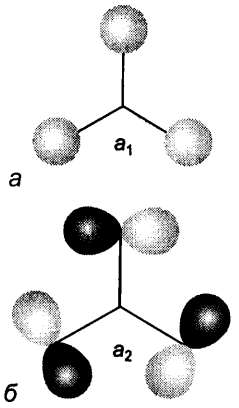


Рис. 4.14. Комбинации 1s-орбиталей атомов H, которые используются для построения молекулярных орбиталей в молекуле NH_3. *а* — a_1-Орбиталь сформирована перекрыванием показанной комбинации с 2s- и $2p_z$-орбиталями атома N. *б* — Ни одна из валентных орбиталей азота не имеет подходящей симметрии для образования a_2-орбитали.

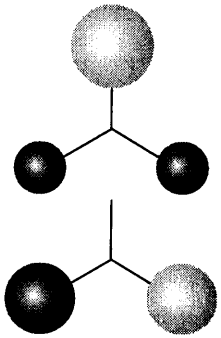


Рис. 4.15. Комбинации 1s-орбиталей атомов H, которые используются для построения e-орбиталей в молекуле NH_3. Эти орбитали перекрываются с p_x- и p_y-орбиталями атома N.

орбитали типа симметрии A_1 называются a_1). Следует обращать внимание и не путать единичный элемент E (курсивом в названии столбца) и обозначение типа симметрии E (прямым шрифтом в названии строки).

Симметрия различных функций (включая атомные орбитали) с центром в особой («средней») точке молекулы (особая точка точечной группы), к которым относится строка характеров, указана буквами (например, xy) в правой части таблицы. Когда рассматриваются орбитали, эти буквы показывают их угловые характеристики. Так, xy обозначает d_{xy}-орбиталь, центрированную в средней точке молекулы. s-Орбиталь фигурирует в замаскированной форме $x^2+y^2+z^2$ или в виде других полносимметричных выражений. Круглые скобки, в которые заключена пара функций, показывают, что их следует рассматривать вместе как пару. Так, (x, y) или орбитали (p_x, p_y), центрированные в средней точке молекулы, рассматриваются как неделимая пара в молекулах симметрии C_{3v}, например NH_3.

Цифры в первом столбце, озаглавленном E, показывают кратность вырождения орбиталей (число орбиталей с одинаковой энергией). Так, в молекулах с симметрией C_{3v} любая орбиталь, относящаяся по симметрии к a_1 или a_2 (рис. 4.14), должна быть невырождена и иметь характер (в столбце под единичной операцией симметрии), равный 1. Наоборот, если известно, что рассматриваемая орбиталь невырождена в молекуле с симметрией C_{3v}, это значит, что она должна относиться к типу симметрии A_1 или A_2 и, следовательно, обозначаться a_1 или a_2. Аналогично, дважды вырожденные орбитали в группе C_{3v} должны обозначаться буквой e и иметь характер 2 в столбце E (рис. 4.15). Поскольку в этом столбце нет характеров, равных 3, то сразу видно, что трижды вырожденных орбиталей в такой молекуле нет.

Молекулярные орбитали данного типа симметрии формируются из атомных орбиталей или их комбинаций того же типа симметрии. Характер единичной операции показывает степень вырождения данного набора орбиталей.

Пример 4.5. ***Использование таблиц характеров для определения степени вырождения.*** Могут ли быть трижды вырожденные орбитали в молекуле BF_3?

Ответ. Сначала нужно определить точечную группу. В данном случае это группа D_{3h}. Из таблицы характеров (приложение 3) видно, что для этой группы в столбце единичной операции нет значений характеров, превышающих 2, т. е. максимальная степень вырождения равна 2. Следовательно, в этой молекуле нет трижды вырожденных орбиталей.

Вопрос 4.5. Молекула SF_6 октаэдрическая. Какова максимальная степень вырождения орбиталей этой молекулы?

4.6. Интерпретация таблицы характеров

В предыдущем разделе было показано, что числа в столбце единичной операции симметрии определяют вырожденность орбиталей. Числа в других колонках характеризуют поведение орбитали или набора орбиталей по отношению к соответствующей операции симметрии. Вообще говоря, интерпретация характеров следующая[1]:

Характер	Значение
+1	орбиталь не меняется
−1	орбиталь меняет знак
0	орбиталь испытывает более сложные преобразования

Из этого следует, что, по крайней мере в самых простых случаях, тип симметрии орбитали можно определить путем сравнения изменений, которые она претерпевает при совершении каждой операции симметрии, выраженных через +1 и −1, с соответствующими числами в строчках таблицы характеров конкретной точечной группы.

Главная сложность такого подхода заключается в том, что в строчках, обозначенных E или T (которые относятся к дважды и трижды вырожденным орбиталям соответственно) числа равны *сумме* характеров данного представления по отношению к отдельным орбиталям этого вырожденного набора. Так, если один член вырожденной пары остается неизменным при выполнении данной операции симметрии, а другой меняет знак, то характер будет равен $\chi = 1 - 1 = 0$. Теперь понятно, почему первый столбец показывает степень вырождения: складываются значения 1 для каждой орбитали данного набора (потому что при единичном преобразовании каждая орбиталь остается неизменной); поэтому невырожденные орбитали дают значение $\chi = 1$, дважды вырожденные $\chi = 1 + 1 = 2$ и т. д.

В качестве примера можно рассмотреть $2p_x$-орбиталь атома O в молекуле H_2O. Молекула H_2O относится к точечной группе C_{2v}; согласно таблице характеров для данной группы (табл. 4.3а), возможно существование орбиталей типа

[1] «Вообще говоря», так как точные детали зависят от конкретной группы.

Таблица 4.3а. Таблица характеров группы C_{2v}

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

A_1, A_2, B_1 и B_2. Тип симметрии $2p_x$-орбитали можем определить на основании того, что она меняет знак при повороте на 180° (C_2) (рис. 4.16). Следовательно, она должна относиться к типу B_1 или B_2, так как только эти два типа симметрии имеют характер −1 для операции C_2. $2p_x$-Орбиталь также меняет знак при отражении σ'_v, что однозначно позволяет отнести ее к типу B_1. Далее будет показано, что любая молекулярная орбиталь, построенная с участием этой атомной орбитали, относится к b_1-орбиталям. Аналогично, $2p_y$-орбиталь меняет знак при операциях C_2 и σ_v, но не меняет при σ'_v, и поэтому участвует в формировании b_2-орбиталей.

Немного более сложным примером является классификация по типу симметрии комбинации $\phi_1 = \phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s}$ трех 1s-орбиталей атомов H в молекуле NH_3 с точечной группой C_{3v} (рис. 4.17). Поскольку ϕ_1 невырожде-

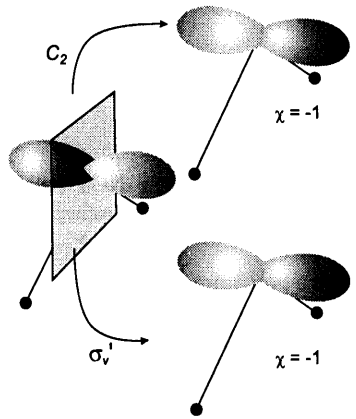


Рис. 4.16. В молекуле H_2O, относящейся к точечной группе C_{2v}, $2p_x$-орбитали центрального атома меняют знак при вращении C_2, что позволяет отнести их к типу симметрии B. Изменение знака при отражении σ'_v свидетельствует о том, что эта орбиталь относится к типу B_1.

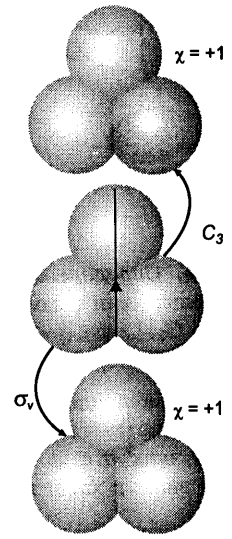


Рис. 4.17. Комбинация $\phi_1 = \phi_A + \phi_B + \phi_C$ трех 1s-орбиталей атомов H в молекуле NH_3 (точечная группа C_{3v}) остается неизменной при вращении C_3 и при любых отражениях в вертикальных плоскостях.

на, она может иметь тип симметрии A_1 или A_2. Она остается неизменной при выполнении операции вращения C_3 и при любых отражениях в вертикальных плоскостях, поэтому соответствующие характеры будут:

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

Сравнение с таблицей характеров группы C_{3v} (табл. 4.3) показывает, что ϕ_1 относится к типу симметрии A_1, следовательно, дает вклад в молекулярные a_1-орбитали молекулы NH_3. Большой набор симметризованных линейных комбинаций орбиталей показан в приложении 4, обычно несложно определить тип симметрии комбинации орбиталей путем сравнения ее с диаграммой, приведенной там же.

Числа в таблице характеров показывают поведение атомных орбиталей и их линейных комбинаций при выполнении операций симметрии точечной группы.

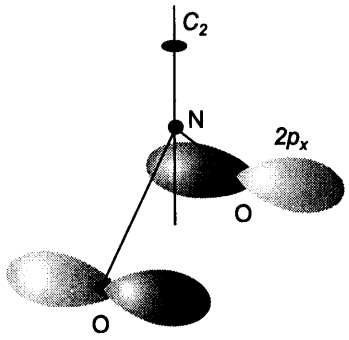


Рис. 4.18. Комбинация $2p_x$-орбиталей атомов O из примера 4.6.

Пример 4.6. ***Определение типа симметрии орбиталей.***
Определите тип симметрии орбитали $\psi = \phi - \phi'$ в молекуле NO_2 (группа симметрии C_{2v}), где $\phi - 2p_x$-орбиталь одного атома O, а $\phi' - 2p_x$-орбиталь другого атома O.

Ответ. Комбинация показана на рис. 4.18. При вращении C_2 ψ переходит сама в себя, что соответствует характеру $+1$. При отражении в плоскости σ_v обе орбитали меняют знак, т. е. $\psi \to -\psi$, а характер равен -1. При отражении σ_v' ψ также меняет знак, и характер равен -1. Следовательно:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	-1	-1

Эти значения соответствуют типу симметрии A_2, поэтому орбиталь ψ может давать вклад в a_2-орбитали.

Вопрос 4.6. Определите тип симметрии комбинации $\phi_{A1s} - \phi_{B1s} + \phi_{C1s} - \phi_{D1s}$ в плоском квадратном расположении атомов H.

4.7. Построение молекулярных орбиталей

Молекулярные орбитали формируются из симметризованных линейных комбинаций атомных орбиталей того же типа симметрии. Таким образом, в линейной молекуле, в которой ядра расположены по оси z, s- и $2p_z$-орбитали имеют σ-симметрию и могут комбинироваться с образованием молекулярных σ-орбиталей. С другой стороны, s- и $2p_x$-орбитали имеют различную симметрию (σ и π соответственно) и, следовательно, не могут давать вклад в одну молекулярную орбиталь (рис. 4.19). Как видно из рисунка, в последнем случае область, где знаки орбиталей совпадают, в точности равна области, где знаки противоположны. Следовательно, общее перекрывание нулевое, и связывание невозможно.

Аналогичные соображения для нелинейной молекулы можно проиллюстрировать снова на примере молекулы NH_3. Как уже было показано, комбинация ϕ_1 имеет симметрию A_1 (см. приложение 4). $2s$- и $2p_z$-Орбитали атома азота имеют такой же набор характеров, что отмечено в правой части таблицы характеров для группы C_{3v}, поэтому эти две атомные орбитали также име-

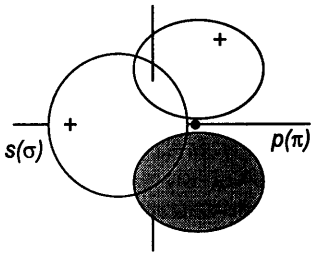


Рис. 4.19. s-Орбиталь (с σ-симметрией) имеет общее нулевое перекрывание с $2p_x$-орбиталью (с π-симметрией), потому что область, где знаки орбиталей совпадают, в точности равна области, где знаки противоположны.

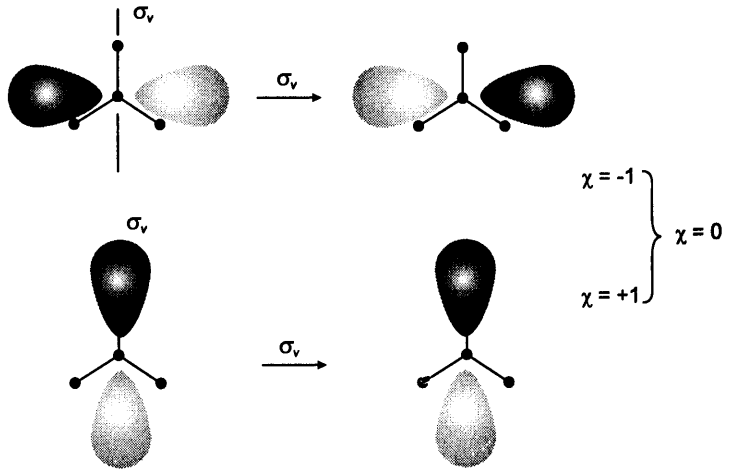


Рис. 4.20. При отражении σ_v $2p_x$-орбиталь атома N в молекуле NH_3 меняет знак, а $2p_y$-орбиталь остается неизменной. Следовательно, этой вырожденной паре соответствует характер 0 при данной операции. (Плоскость рисунка совпадает с плоскостью xy.)

ют симметрию A_1. Таким образом, $2s$- и $2p_z$-орбитали атома азота и СЛК ϕ_1 могут давать вклад в молекулярные a_1-орбитали. Соответствующие молекулярные орбитали имеют форму

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{N2s} + c_2\phi_{N2p_z} + c_3\phi_1 \qquad (1)$$

Можно построить всего три таких линейных комбинации (СЛК ϕ_1 орбиталей H выступает как единое целое), они обозначаются $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$ в порядке возрастания энергии (в порядке увеличения числа узловых плоскостей между ядрами).

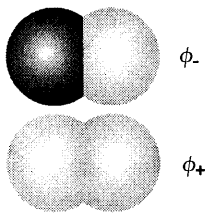
Выше было показано (см. также приложение 4), что симметризованные комбинации ϕ_2 и ϕ_3 имеют симметрию типа E в группе C_{3v}. Из таблицы характеров видно, что то же самое верно и для $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей азота. Их идентичность подтверждается тем, что совместно две $2p$-орбитали ведут себя точно, как ϕ_2 и ϕ_3 (рис. 4.20). Из этого следует, что ϕ_2 и ϕ_3 могут комбинироваться с этими двумя $2p$-орбиталями и образовывать дважды вырожденные связывающие и разрыхляющие e-орбитали молекулы. Эти орбитали имеют вид:

$$\psi_e = \{c_1\phi_{N2p_x} + c_2\phi_2, \qquad c_3\phi_{N2p_y} + c_4\phi_3\} \qquad (2)$$

Связывающая пара обозначается $1e$, а разрыхляющая — $2e$.

Пример 4.7. ***Определение симметризованных орбиталей.***

$1s$-Орбитали атома водорода в молекуле H_2O (группа C_{2v}) образуют две симметризованные линейные комбинации $\phi_+ = \phi_{A1s} + \phi_{B1s}$ и $\phi_- = \phi_{A1s} - \phi_{B1s}$ **(15)**. К какому типу симметрии они относятся? С какими орбиталями атома O они способны перекрываться с образованием молекулярных орбиталей?



15

Ответ. При выполнении операции C_2 ϕ_+ не меняет знак, а ϕ_- меняет; их характеры $+1$ и -1 соответственно. При отражениях ϕ_+ не меняет знак; ϕ_- меняет знак при отражении σ_v, поэтому ее характер для данной операции равен -1. Следовательно, таблица характеров выглядит следующим образом:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
ϕ_+	1	1	1	1
ϕ_-	1	−1	−1	1

Эта таблица определяет их тип симметрии как A_1 и B_2 соответственно. К тому же заключению можно прийти, обратившись непосредственно к приложению 3. В соответствии с правой частью таблицы характеров, $2s$- и $2p_z$-орбитали кислорода также относятся к типу симметрии A_1, а $2p_y$-орбиталь имеет симметрию B_2.

Линейные комбинации, которые можно сформировать с участием данных орбиталей:

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{O2s} + c_2\phi_{O2p_z} + c_3\phi_+$$
$$\psi_{b_2} = c_4\phi_{O2p_y} + c_5\phi_- \qquad (3)$$

Три a_1-орбитали являются связывающей, несвязывающей и разрыхляющей в соответствии со знаками трех коэффициентов. Аналогично, в зависимости от знаков коэффициентов одна из двух b_2-орбиталей связывающая, а другая — разрыхляющая.

Вопрос 4.7. К какому типу симметрии относится симметризованная линейная комбинация $\phi = \phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s} + \phi_{D1s}$ в CH_4, где ϕ_{J1s} — $1s$-орбиталь атома водорода с номером J.

Анализ симметрии ничего не говорит об относительной энергии орбиталей, только отмечает их вырожденность. Для того чтобы вычислить энергии орбиталей и расположить их по порядку, необходимо обратиться к квантовой механике; для экспериментальной оценки этих величин используют такие методы, как фотоэлектронная спектроскопия. Однако в простых случаях можно применять для определения относительной энергии орбиталей общие правила, выведенные в разделе 3.12,а. Например, в молекуле NH_3 $1a_1$-орбиталь, которая построена из низко лежащих по энергии $2s$-орбиталей атома N, будет иметь самую низкую энергию, а разрыхляющая $3a_1$-орбиталь — самую высокую. Связывающая $1t$-орбиталь следует за $1a_1$, а за ней — $2a_1$-орбиталь, которая является в значительной степени несвязывающей. Этот качественный анализ приводит к схеме энергетических уровней, показанной на рис. 4.21. В настоящее время широко распространены компьютерные программы для расчета энергии орбиталей неэмпирическими или полуэмпирическими методами. Энергетическая диаграмма, представленная на рис. 4.21, фактически рассчитана с использованием неэмпирических методов. Тем не менее, легкость достижения численных значений не должна быть причиной для игнорирования результатов, получаемых из анализа структуры орбиталей.

Общая процедура построения схемы молекулярных орбиталей для достаточно простых молекул может быть сформулирована следующим образом[1]:

1. Определить точечную группу симметрии молекулы.
2. Найти формы симметризованных линейных комбинаций орбиталей в приложении 4.
3. Расположить СЛК каждого молекулярного фрагмента в порядке повышения энергии, сначала с учетом типа орбиталей, из которых они построены: s, p или d (и расположить их в порядке $s < p < d$), а затем по количеству их узловых плоскостей.
4. Скомбинировать СЛК одинаковой симметрии от двух фрагментов и из N СЛК построить N молекулярных орбиталей.
5. Оценить относительные энергии молекулярных орбиталей, рассматривая перекрывание и относительные энергии исходных орбиталей, и нарисовать

[1] Более наглядная картина дана в [*Dhar S.*, J. Coord. Chem., **29**, 17 (1993)].



Рис. 4.21. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы NH_3 с указанием электронной конфигурации ее основного состояния. Формы орбиталей показаны на рис. 3.32.

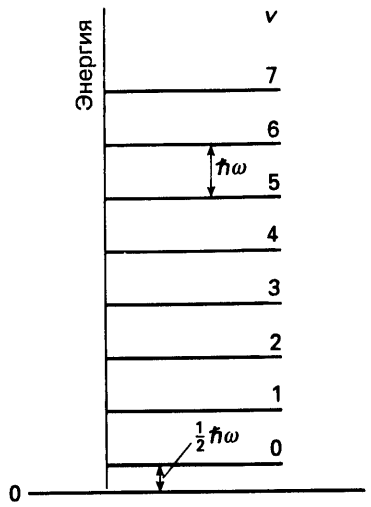


Рис. 4.22. Энергетические уровни гармонического осциллятора. Заметим, что все уровни находятся на равном расстоянии друг от друга. Нулевая энергия равна половине этой величины. Разница между уровнями увеличивается с ростом силовой постоянной (жесткости) связи и с уменьшением эффективной массы молекулы.

уровни на диаграмме энергетических уровней молекулярных орбиталей (указав исходные орбитали).

6. Подтвердить, скорректировать и исправить эту качественную диаграмму путем расчета молекулярных орбиталей с использованием компьютерных программ.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Молекулярные колебания — это малые периодические искажения равновесной геометрии молекулы. Их возбуждение инфракрасным (ИК) излучением является основой ИК спектроскопии, а их возбуждение при неупругом столкновении с фотонами видимого и ультрафиолетового излучения — основой рамановской спектроскопии, или спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Интерпретация ИК и КР спектров во многом упрощается, если принимать во внимание симметрию молекул; этому вопросу и посвящен данный раздел.

4.8. Колебания молекул: моды колебаний

Сначала дан обзор основных принципов описания молекулярных колебаний с точки зрения квантовой механики.

а) Колебательные уровни энергии

Связь в молекуле можно представить как пружину, растягивание этой пружины на расстояние x вызывает возвратную силу F. Для малых смещений относительно состояния равновесия эта сила пропорциональна смещению $F = -kx$. Коэффициент пропорциональности k — **силовая постоянная** связи: чем жестче связь, тем больше силовая постоянная. Частица, в которой действует такая сила, называется **гармоническим осциллятором**. Решение уравнения Шрёдингера для гармонического осциллятора дает следующие разрешенные значения энергии:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{4}$$

где m — **эффективная масса** осциллятора. В двухатомной молекуле, состоящей из атомов с массами m_A и m_B, в процессе колебаний двигаются оба атома, и эффективная масса равна:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \tag{5}$$

Это выражение описывает реальную ситуацию, так как если A — очень тяжелый атом (тогда $m_A \gg m_B$, то $m \approx m_B$), то в процессе колебаний ощутимо движутся только атомы B, и колебательные уровни энергии определяются главным образом массой более легкого атома m_B. Уровни энергии, рассчитанные по уравнению (4), показаны на рис. 4.22. Частота ω высока, когда велика силовая постоянная (жесткая связь), а масса осциллятора небольшая (только легкие атомы движутся в процессе колебаний).

Таблица 4.4. Колебательные волновые числа и силовые постоянные двухатомных молекул

Молекула	$\tilde{\nu}$, $см^{-1}$	k, *Н/м*
HCl	2885	$4{,}8 \cdot 10^2$
Cl_2	557	$3{,}2 \cdot 10^2$
Br_2	321	$2{,}4 \cdot 10^2$
CO	2143	$1{,}9 \cdot 10^4$
NO	1876	$1{,}6 \cdot 10^4$

Следует сделать два важных замечания об энергетических уровнях гармонического осциллятора. Во-первых, существует **нулевая энергия** E_0 — самая низкая возможная энергия; в этом случае $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Эта минимальная энергия больше, если связь жесткая (k большая), а массы колеблющихся атомов малы (m мала). Во-вторых, разница между двумя соседними уровнями (например, между уровнями с $v = 0$ и $v = 1$) равна $\hbar\omega$ для любого значения v. Эта разность больше, если связь жесткая, а массы атомов малы. Переходы между колебательными уровнями обычно выражаются в **волновых числах** $\tilde{\nu}$ — величинах, обратных длине волны, $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$[1]. Типичные значения $\tilde{\nu}$ лежат в области от 500 $см^{-1}$ до 3500 $см^{-1}$, а соответствующие переходы находятся

[1] Это соотношение получается из $\omega = 2\pi\nu$ и $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$.

в инфракрасной области электромагнитного спектра. В табл. 4.4 приведены типичные значения волновых чисел двухатомных молекул и рассчитанных из них силовых постоянных.

Молекулы колеблются с частотой, которая увеличивается при увеличении силовой постоянной (жесткости связи) и понижении эффективной массы.

б) Нормальные колебания

Описание колебаний многоатомных молекул представляет собой значительно более сложную проблему, чем описание колебаний двухатомных молекул. Двухатомные молекулы могут колебаться только одним способом, или имеют только одну колебательную моду (растяжение), в то время как многоатомная молекула из N атомов может колебаться $3N - 6$ способами.

Число независимых способов колебаний многоатомной молекулы из N атомов рассчитывается с учетом того, что движение каждого атома может быть описано в виде смещения его вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений в пространстве. Из этого следует, что сложное движение N атомов многоатомной молекулы может быть выражено в виде $3N$ смещений. Три комбинации этих смещений приводят в движение центр масс молекулы в пространстве и соответствуют перемещению молекулы как целого (рис. 4.23). Если молекула нелинейна, другие три комбинации соответствуют вращению молекулы как целого вокруг центра масс. Оставшиеся $3N - 6$ комбинаций смещений, которые оставляют центр масс в покое и ориентацию молекулы неизменной, являются искажениями молекулы. Линейные молекулы — это особый случай, так как вращение молекулы вокруг ее оси не сопровождается никаким изменением, следовательно, только две комбинации смещений соответствуют изменению ориентации молекулы, поэтому она имеет $3N - 5$ колебательных мод. Таким образом, линейная молекула CO_2 имеет четыре моды колебаний ($3 \cdot 3 - 5 = 4$), угловая трехатомная молекула H_2O — три моды ($3 \cdot 3 - 6 = 3$), а октаэдрическая молекула SF_6 — пятнадцать мод ($3 \cdot 7 - 6 = 15$).

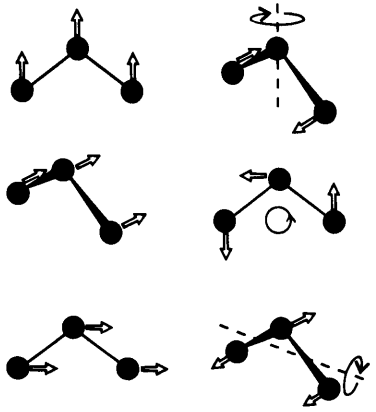


Рис. 4.23. Иллюстрация расчетной процедуры для смещений атомов в нелинейной молекуле. Всего возможно девять смещений. Три комбинации соответствуют движению молекулы в пространстве и три — вращению. Следовательно, три комбинации, показанные на следующем рисунке, соответствуют колебаниям молекулы, которые оставляют центр масс и ориентацию молекулы неизменными.

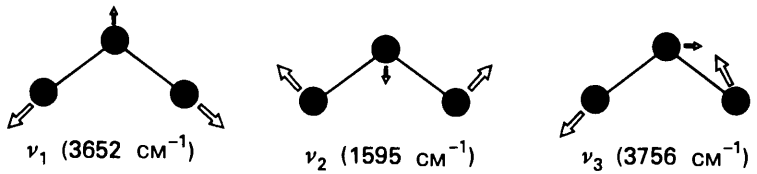


Рис. 4.24. Три моды нормальных колебаний молекулы H_2O и их волновые числа.

$3N - 6$ мод колебаний нелинейной молекулы (и $3N - 5$ мод линейной молекулы) могут быть описаны несколькими способами. Самый распространенный из них состоит в определении **нормальных мод** (**нормальных колебаний**) молекулы путем объединения анализа симметрии и расчетов на основе силовых постоянных связей. Нормальные колебания молекул — это коллективные движения атомов, не зависящие друг от друга (что обеспечивает гармоничность движения), т. е. возбуждение одного из нормальных колебаний не приводит к возбуждению других нормальных колебаний. На рис. 4.24 представлены три независимые колебательные моды угловой трехатомной молекулы H_2O. Каждая диаграмма на рисунке соответствует крайнему отклонению в положении точек (в классической терминологии поворотная точка колебания). На таких диаграммах показаны только относительные направления смещения в одной фазе колебания; соответствующие смещения атомов в другую сторону и возвращение в исходное положение не отмечены. Каждая мода имеет свою характеристическую частоту, соответствующие волновые числа для H_2O приведены на рисунке.

Хотя нормальные колебания представляют собой коллективные движения атомов в молекуле, во многих случаях можно определить колебание как растяжение связей (валентные колебания) или изгиб молекулы (деформационные колебания). Например, два из трех колебаний, показанных на рис. 4.24 (ν_1 и ν_3), имеют близкие по величине волновые числа, потому что обе моды главным образом связаны с валентными колебаниями связей O–H. В тех случаях, когда колебания могут быть определены как преимущественно один тип смещений (валентные или деформационные), удобно рассматривать их как особый тип

Таблица 4.5. Групповые волновые числа некоторых важных групп атомов, часто встречающихся в неорганических молекулах

Группа	*Волновые числа, см$^{-1}$*
Концевая группа CN	2200–2000
Концевая группа CO	2150–1850
Мостиковая группа CO	1850–1700
Концевая группа MH гидридов металлов *d*-блока	1950–1750
Надпероксидная группа OO	1200–1100
Пероксогруппа OO	920–750
MX в галогенидах металлов *d*-блока (X = Cl, Br, I)	450–150
Связи металл–металл	250–150

колебаний. Таким образом, можно говорить об области валентных колебаний O–H в спектре, области валентных колебаний C–O или области деформационных колебаний H–O–H.

В табл. 4.5 приведены характеристические волновые числа некоторых полос поглощения в ИК спектрах неорганических молекул. Эти характеристические волновые числа называются **групповыми волновыми числами** (менее точно, групповыми частотами). Их наблюдение в спектре помогает определить присутствие определенных групп атомов в молекуле и провести ее идентификацию в целом.

Нелинейная молекула, которая состоит из N атомов, имеет $3N-6$ мод колебаний; если молекула линейная, то она имеет $3N-5$ мод колебаний. Нормальные моды (нормальные колебания) молекул — это коллективные независимые движения атомов.

4.9. Анализ симметрии

Теперь следует вернуться к вопросу о том, как учет симметрии молекулы может помочь в анализе ИК и КР спектров. Удобно рассматривать два аспекта симметрии. Первый — это информация, которую можно получить непосредственно, зная точечную группу молекулы в целом. Другой — это дополнительная информация, которую дает знание типа симметрии каждого нормального колебания.

Общие принципы ИК и КР спектроскопии изложены в дополнении 4.1. Для дальнейшего обсуждения необходимо отметить, что поглощение инфракрасного излучения может происходить, когда колебание приводит к изменению электрического дипольного момента молекулы. Рамановские (КР) переходы возможны, когда в процессе колебания изменяется поляризуемость молекулы. Колебания, которые могут давать вклад в ИК и КР спектры, называются **активными в ИК и КР спектрах** соответственно. Колебания, которые не могут давать вклад в спектры, называются **неактивными**.

Дополнение 4.1. *Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния*

Инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) используются, прежде всего, для определения разницы в энергии между колебательными состояниями молекул и твердых тел и для идентификации соединений путем сравнения спектров со спектрами известных образцов. Они могут быть использованы для определения индивидуальных структурных особенностей, например наличия CO-группы в молекуле или иона SO_4^{2-} в соединении. Спектры также дают информацию о симметрии и геометрии простых молекул и силовых постоянных связи.

В процессах ИК поглощения (рис. Д4.1) фотон инфракрасного излучения с частотой ν поглощается, и молекула или кристалл переходят в возбужденное колебательное состояние. Для процесса поглощения необходимо, чтобы энергия фотона соответствовала разнице в энергии между колебательными уровнями

образца. В КР спектроскопии фотон с частотой ν_0 рассеивается неупруго, отдавая часть своей энергии, и покидает образец, обладая более низкой частотой $\nu_0-\nu_i$ (рис. Д4.2), где ν_i — колебательная частота молекулы. Энергия, теряемая фотоном, равна энергии колебательного перехода в молекуле.

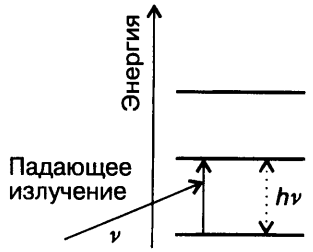


Рис. Д4.1. Инфракрасное поглощение фотона с частотой ν: этот переход возможен.

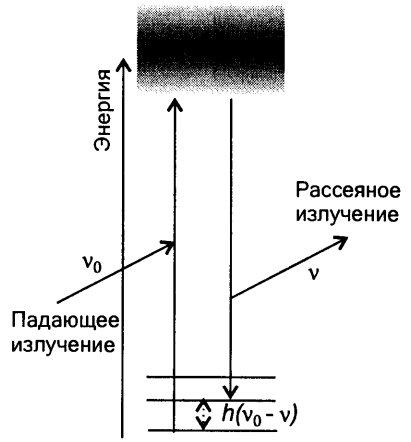


Рис. Д4.2. Рамановское рассеяние может рассматриваться как комбинация из виртуального перехода в возбужденное состояние и возвращения молекулы в другое состояние.

В настоящее время широко используется ИК фурье-спектроскопия из-за ее высокой чувствительности и удобных численных представлений спектров. Фурье-спектрометры сконструированы на основе эффекта интерференции между двумя лучами от широкополосного источника и фиксируют интерференционную картину; сигнал на детекторе осциллирует во времени. Математический метод преобразования Фурье превращает интерферограмму в спектр поглощения как функцию частоты. Образец может быть жидким, газообразным или твердым. Кристаллические образцы обычно готовят в виде суспензии порошков в масле или спрессовывают в таблетки с KBr. Спектры, полученные при помощи ИК спектрометров, обычно представляют собой зависимость пропускания (в процентах) от волнового числа.

В КР спектрометрах монохроматическое излучение лазерного источника с частотой ν_0 направляется на образец (рис. Д4.3). Свет, рассеянный под углом 90° к направлению исходного пучка, собирается и направляется через монохроматор. Далее проводится сканирование частоты рассеянного излучения от частоты исходного пучка в сторону меньших значений, и на выходе прибора выдается зависимость интенсивности рассеяния от волнового числа. Рамановский эффект очень слаб, так как только один фотон из 10^{12} исходных фотонов рассеивается неупруго. Однако использование интенсивного лазерного излучения и очень чувствительных фотоумножителей делает этот метод доступным.

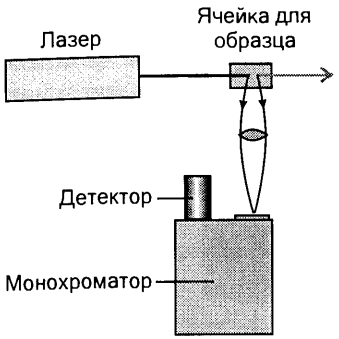


Рис. Д4.3. КР спектрометр. В КР фурье-спектрометре монохроматор заменен на интерферометр.

КР спектроскопия более трудоемка и дорога, чем ИК спектроскопия. Химики, несмотря на трудности, все же используют КР спектроскопию по следующим причинам:

1. Комбинация ИК и КР спектроскопии более доказательна для определения симметрии простых молекул, чем каждый из этих методов в отдельности.
2. КР излучение поляризовано, и это дает дополнительную информацию о симметрии молекулярных колебаний.
3. КР спектроскопия в водных растворах и монокристаллах обычно более информативна, чем ИК спектроскопия.

Рекомендуемая литература

Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H., Cradock S., Structural methods in inorganic chemistry. Blackwell, Oxford, 1991.

Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. — М.: Мир, 1991.

а) Точечная группа: правило запрета

Нетрудно увидеть, что все три типа колебаний, показанные на рис. 4.24, приводят к изменению молекулярного дипольного момента молекулы H_2O. Следовательно, все три моды активны в ИК спектре. Намного труднее определить, является ли мода активной в КР спектре, потому что трудно понять, приводит ли данное искажение молекулы к изменению молекулярной поляризуемости. Фактически, все три моды молекулы H_2O активны в КР спектрах в той же степени, что и в ИК спектрах. Трудность решения вопроса о спектральной активности частично преодолевается с помощью **правила запрета**, которое иногда очень полезно:

- Если молекула имеет центр симметрии, ни одна из ее мод не может быть одновременно активна в ИК и КР спектрах.

(Мода может быть неактивна в спектрах обоих типов.) Поскольку молекула H_2O не имеет центра симметрии, то ее моды могут быть активны и в ИК, и в КР спектрах.

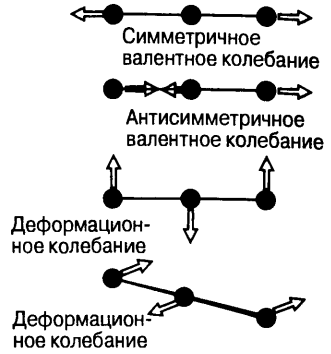


Рис. 4.25. Четыре моды нормальных колебаний молекулы CO_2. Две деформационные моды имеют одинаковую частоту. Симметричное валентное колебание оставляет дипольный момент неизменным (равным нулю), но антисимметричное валентное и деформационные колебания приводят к изменению дипольного момента.

Для иллюстрации использования правила запрета рассмотрим молекулу CO_2, линейную молекулу с атомом C в центре инверсии. Ее четыре нормальные моды показаны на рис. 4.25. Одна мода включает симметричное движение двух атомов O и называется **симметричным валентным колебанием**. Эта мода колебаний оставляет электрический дипольный момент молекулы неизменным и равным нулю, поэтому она неактивна в ИК спектре, но может быть активна в КР спектре (фактически так и есть). В другой моде, **антисимметричном валентном колебании**, атом C движется в направлении, противоположном направлению движения двух атомов O. В результате электрический дипольный момент изменяется, становится ненулевым в процессе колебания, и мода является активной в ИК спектре. Поскольку молекула CO_2 имеет центр симметрии, то, как следует из правила запрета, эта мода не может быть активной в КР спектре. Два деформационных колебания приводят к изменению дипольного момента и, следовательно, тоже активны в ИК спектре. Из правила запрета следует, что оба они неактивны в КР спектре.

Если молекула имеет центр инверсии, ни одна из ее мод не может быть одновременно активна в ИК и КР спектрах.

Пример 4.8. ***Использование правила запрета.***
Симметричная «дышащая» мода молекулы SF_6 является активной в КР спектре. Будет ли она активной в ИК спектре?

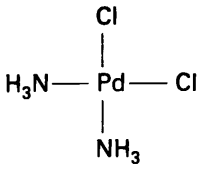
Ответ. Молекула относится к группе симметрии O_h и имеет центр инверсии (на атоме S). Согласно правилу запрета, эта мода не может быть активной в ИК спектре.

Вопрос 4.8. Деформационная мода N_2O активна в ИК спектре. Может ли она быть также активной в КР спектре?

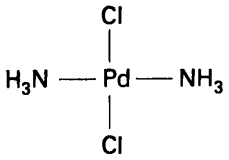
б) Симметрия нормальных колебаний

Как уже отмечалось, часто интуитивно ясно, изменяется ли дипольный момент при соответствующей моде колебаний и, следовательно, является ли мода активной в ИК спектре. Когда интуиция неприменима (сложная молекула или трудно представить в наглядной форме моду колебаний), можно использовать

анализ симметрии. Эта процедура проиллюстрирована на примере двух плоских квадратных частиц (**16**) и (**17**)[1]. *Цис*-изомер имеет симметрию C_{2v}, в то время как *транс*-изомер — D_{2h}. Обе частицы имеют полосы поглощения в области валентных колебаний Pd—Cl между 200 и 400 $см^{-1}$. Из правила запрета известно, что две моды *транс*-изомера не могут быть активны одновременно в ИК и КР спектрах. Однако, чтобы решить, какая мода активна в ИК спектре, а какая — в КР спектре, нужно рассмотреть симметрию самих этих колебаний.



16 *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$



17 *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$

Симметричное и антисимметричное колебания группы Pd—Cl показаны на рис. 4.26, где группы NH_3 отмечены как единые частицы. Для решения вопроса о соответствующей активности колебаний необходимо классифицировать их по типам симметрии в точечных группах. Подход аналогичен тому, который был использован при анализе симметрии молекулярных орбиталей и их СЛК[2].

Группа C_{2v} состоит из операций E, C_2, σ_v и σ'_v. Рассмотрим симметричное растяжение *цис*-изомера, отмеченное A_1 на рис. 4.26. Следует отметить, что каждая операция группы оставляет векторы смещения данного колебания в целом неизменными. Например, вращение C_2 меняет местами два эквивалентных вектора смещения. Из этого следует, что характер каждой операции равен +1:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ	1	1	1	1

Сравнение с таблицей характеров группы C_{2v} позволяет идентифицировать тип симметрии этой моды как A_1. Далее рассмотрим антисимметричную моду. Операция E оставляет моду без изменения, то же самое справедливо для σ'_v, которая лежит в плоскости, содержащей два атома Cl. Однако C_2 и σ_v меняют местами два противоположно направленных вектора смещения и превращают смещение в целом в противоположное:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ	1	−1	−1	1

[1] Содержащие атом Pt аналоги этих частиц (и различия между ними) имеют важное социальное и практическое значение, так как *цис*-изомер комплекса Pt используется в химиотерапии при некоторых онкологических заболеваниях, в то время как соответствующий *транс*-изомер терапевтически неактивен.

[2] Подробное описание аналогии между симметризованными молекулярными орбиталями и нормальными модами дано в [*Verkade J. G.*, J. Chem. Educ., **64**, 411 (1987)].

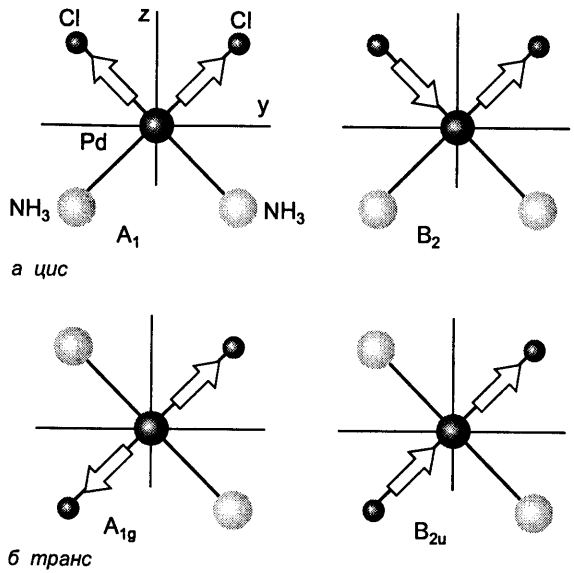


Рис. 4.26. Некоторые нормальные валентные колебания связи Pd—Cl в плоском квадратном комплексе $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$: ***а*** — *цис*-изомер; ***б*** — *транс*-изомер. Движение атома Pd (который всегда остается в центре масс молекулы) не показано.

Сравнение этого набора характеров с таблицей характеров группы C_{2v} показывает, что эта мода относится к типу симметрии B_2. Аналогичный анализ *транс*-изомера с использованием группы D_{2h} приводит к обозначениям A_g и B_{2u} для симметричного и антисимметричного колебаний Pd—Cl соответственно.

Пример 4.9. ***Определение симметрии колебаний.***

транс-Изомер на рис. 4.26 имеет симметрию D_{2h}. Подтвердите, что антисимметричное колебание имеет тип симметрии B_{2u}.

Ответ. Элементы группы D_{2h}: E, $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$, i, $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$, $\sigma(xz)$. Из них E, $C_2(y)$, $\sigma(xy)$ и $\sigma(yz)$ оставляют векторы смещения неизменными и их характеры равны +1. Оставшиеся операции меняют направления векторов смещения на противоположные, поэтому характеры их равны −1:

	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(zx)$
χ	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1

Сравнение этого набора характеров с таблицей характеров группы D_{2h} показывает, что тип симметрии B_{2u}.

Вопрос 4.9. Докажите, что симметричное колебание *транс*-изомера относится к типу симметрии A_g.

Для того чтобы решить, какие колебания приводят к изменению дипольного момента молекулы, нужно рассматривать симметрию вектора дипольного момента:

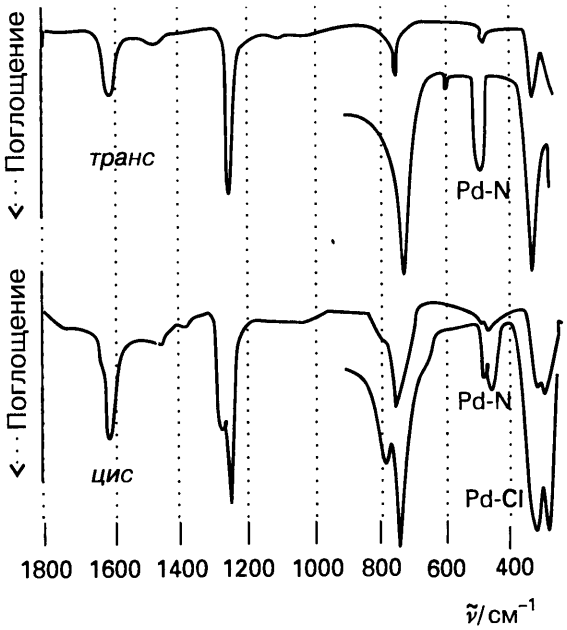


Рис. 4.27. ИК спектры *цис-* и *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ [*Layton R., Sink D. W., Durig J. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1965 (1966)].

- Колебательная мода активна в ИК спектре, если она имеет такую же симметрию, как компонент вектора дипольного момента.

Для использования этого правила необходимо знать, что компоненты вектора дипольного момента имеют такую же симметрию, как функции x, y, z, которые приведены в правой части таблицы характеров. Например, в группе C_{2v} z имеет тип симметрии A_1, а y — B_2. Следовательно, колебания с симметрией A_1 и B_2 в группе C_{2v} активны в ИК спектре. В группе D_{2h} x, y и z имеют тип симметрии B_{3u}, B_{2u} и B_{1u} соответственно, поэтому только колебание B_{2u} *транс*-изомера может быть активно в ИК спектре.

Чтобы определить, какие моды колебаний будут активны в КР спектрах, используется аналогичное правило:

- Колебательная мода активна в КР спектре, если она имеет такую же симметрию, как компонент молекулярной поляризуемости.

Чтобы использовать это правило, нужно знать, что компоненты вектора поляризуемости имеют такую же симметрию, как функции x^2, y^2, z^2, xy, zx, yz. Типы симметрии этих функций также указаны в правой части таблиц характеров для каждой группы. Таким образом, моды группы C_{2v} с симметрией A_1, A_2, B_1 и B_2 активны в КР спектрах. С другой стороны, в группе D_{2h} в КР спектрах активны моды с симметрией A_g, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g}. Экспериментальное различие между *цис-* и *транс*-изомерами теперь установлено. В области валентных колебаний Pd—Cl *цис*-изомер (C_{2v}) имеет два пика в ИК и в КР

спектрах, а *транс*-изомер (D_{2h}) — только один пик на разных частотах в каждом спектре. ИК спектры обоих изомеров показаны на рис. 4.27.

Колебательная мода активна в ИК спектре, если имеет такую же симметрию, как компонент вектора электрического дипольного момента; колебательная мода активна в КР спектре, если имеет такую же симметрию, как компонент молекулярной поляризуемости.

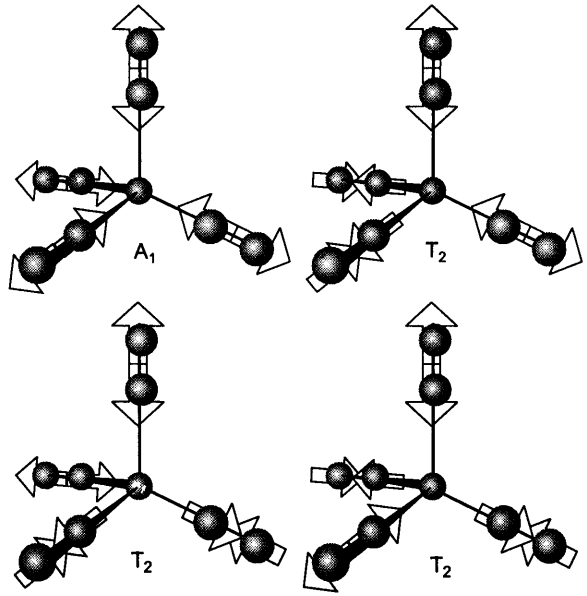


Рис. 4.28. Моды молекулы $Ni(CO)_4$, которые соответствуют валентным колебаниям в группах CO. Мода A_1 невырождена, моды T_2 трехкратно вырождены. (Сравните относительные фазы смещений с относительными фазами СЛК аналогичной симметрии в приложении 4.)

в) Определение молекулярной симметрии по колебательным спектрам

Одно из важных применений колебательных спектров связано с определением симметрии и, следовательно, геометрии молекул. Особенно интересным примером являются карбонилы металлов, в которых молекулы CO связаны с атомом металла. Колебательные спектры в этом случае очень удобны, потому что колебания группы CO дают сильные характеристические полосы поглощения между 1850 и 2200 см$^{-1}$.

Первым исследованным таким способом карбонилом металла был тетраэдрический (T_d) карбонил никеля $Ni(CO)_4$. Колебательные моды молекулы, возникающие в результате валентных колебаний групп CO, представляют собой четыре комбинации четырех векторов смещений CO. Проблема составления соответствующих линейных комбинаций аналогична проблеме построения СЛК атомных орбиталей при конструировании молекулярных орбиталей. Обращение к приложению 4 показывает, что четыре атомные s-орбитали дают одну СЛК симметрии A_1 и три СЛК симметрии T_2. Аналогичные линейные комбинации смещений CO представлены на рис. 4.28.

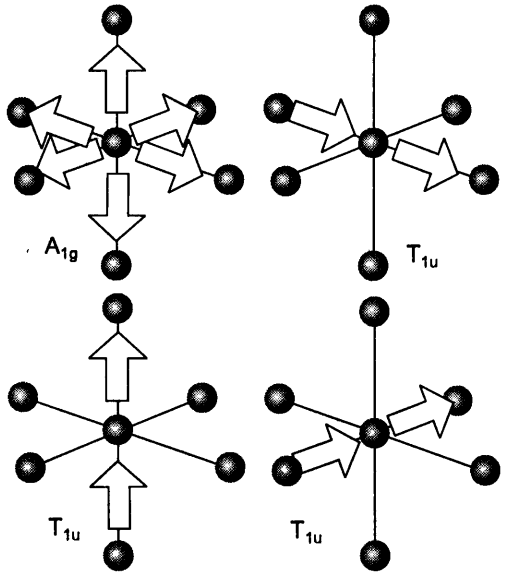


Рис. 4.29. Колебательные моды A_1 и T_{1u} связей A–B в октаэдрической молекуле AB_6. Движение атома A, с которым совпадает центр масс молекулы, не показано (в моде A_1 он неподвижен).

На этой стадии следует обратиться к таблице характеров группы T_d. Из нее видно, что комбинация, обозначенная как A_1, преобразуется, как функция $x^2+y^2+z^2$, и, следовательно, будет активна в КР спектрах, но неактивна в ИК спектрах. В свою очередь, x, y и z и их произведения xy, zx и yz преобразуются по типу представления T_2, поэтому моды T_2 активны и в ИК, и в КР спектрах. Следовательно, тетраэдрический карбонил характеризуется одним пиком в ИК и двумя пиками в КР спектре в области валентных колебаний CO[1].

Геометрическая форма простых молекул и комплексов может быть определена по ИК и КР спектрам.

Пример 4.10. ***Предсказание полос поглощения в ИК спектре октаэдрической молекулы.***

Рассмотрите молекулу AB_6, например SF_6. Определите линейные комбинации колебаний A–B, которые имеет симметрию A_1 и T_{1u} в группе O_h.

Ответ. Найдем СЛК, которая может быть сконструирована из s-орбиталей в октаэдрическом комплексе (приложение 4). Эти орбитали являются аналогами колебательных смещений связи A–B, а знаки обозначают их относительные фазы. Результирующие линейные комбинации показаны на рис. 4.29.

Вопрос 4.10. К какой моде, A_1 или T_{1u}, принадлежит единственный пик поглощения в ИК спектре SF_6?

[1] Число пиков в ИК спектре для карбонилов металлов различной симметрии дано в табл. 16.5.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Гиллеспи Р. Геометрия молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. В книге детально описана теория ОЭПВО.

Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1992. Вводный курс, включающий объяснение квантовомеханических основ модели.

Burdett J. K., Molecular shapes: theoretical models of inorganic stereochemistry. Wiley, New York, 1980.

Структурные методы

Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H., Cradock S., Structural methods in inorganic chemistry. Blackwell, Oxford, 1991. В книге описаны принципы различных спектроскопических (ЯМР и колебательная спектроскопия) и рентгенографических методов.

Nakamoto K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (in two volumes). Wiley, New York, 1997. Более специализированное описание колебательной спектроскопии, содержащее большой объем полезных данных и их интерпретацию. (Есть перевод: *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. — М.: Мир, 1991.)

Drago R. S., Physical methods for chemists. Saunders, Philadelphia, 1992. Хороший обзор. (Есть перевод: *Драго Р.* Физические методы в химии. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1981.)

Точечные группы

Четыре основных обзора по использованию точечных групп и таблиц характеров в химии:

Kettle S. F. A., Symmetry and structure. Wiley, New York, 1995.

Douglas B. E., Hollingsworth C. A., Symmetry in bonding and spectra. Academic Press, New York, 1985.

Harris D. C., Bertolucci M. D., Symmetry and spectroscopy. Oxford University Press, 1978.

Cotton F. A., Chemical applications of group theory. Wiley, New York, 1990.

УПРАЖНЕНИЯ

4.1 Нарисуйте схему расположения следующих элементов симметрии: а) ось C_3 и плоскость σ_v молекулы NH_3; б) ось C_4 и плоскость σ_h плоского квадратного иона $[PtCl_4]^{2-}$.

4.2 Какая частица из перечисленных молекул и ионов имеет 1) центр инверсии, 2) ось S_4; а) CO_2; б) C_2H_2; в) BF_3; г) SO_4^{2-}?

4.3 Определите элементы симметрии и укажите точечную группу для а) NH_2Cl; б) CO_3^{2-}; в) SiF_4; г) HCN; д) SiFClBrI; е) BF_4^-.

4.4 Определите элементы симметрии а) s-орбитали; б) p-орбитали; в) d_{xy}-орбитали; г) d_{z^2}-орбитали.

4.5 а) Перечислите элементы симметрии, которые указывают на неполярность молекулы. б) Используя критерии симметрии, определите, полярны или неполярны частицы из упражнения 4.3.

4.6 а) Укажите критерий симметрии для хиральности. б) Определите, какие частицы из упражнения 4.3 могут обладать оптической активностью.

4.7 а) Определите группу симметрии иона SO_3^{2-}. б) Какова максимальная степень вырождения молекулярных орбиталей этого иона? в) Какие из $2s$- и $2p$-орбиталей серы могут принимать участие в образовании максимально вырожденных молекулярных орбиталей?

4.8 а) Определите точечную группу симметрии молекулы PF_5. (При необходимости для определения геометрии используйте модель ОЭПВО.) б) Какова максимальная степень вырождения молекулярных орбиталей? в) Какие из $3p$-орбиталей фосфора принимают участие в образовании максимально вырожденных молекулярных орбиталей?

4.9 В комплексе металла $[MH_4L_2]$ (где L — лиганд) четыре атома водорода образуют плоский квадрат вокруг центрального атома. а) Нарисуйте симметризованные комбинации $1s$-орбиталей атомов H (для помощи см. приложение 4). б) Определите точечную группу симметрии комплекса и укажите симметрию этих комбинаций. в) Какие d-орбитали металла обладают подходящей симметрией, чтобы образовать молекулярные орбитали с этими линейными комбинациями?

4.10 а) Сколько колебательных мод имеет молекула SO_3 в плоскости расположения ядер? б) Сколько колебательных мод она имеет в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы?

4.11 Какова симметрия колебаний молекул а) SF_6 и б) BF_3, которые одновременно активны в ИК и КР спектрах?

4.12 Какова симметрия колебаний молекулы с точечной группой C_{6v}, не активных ни в ИК, ни в КР спектрах?

ЗАДАНИЯ

4.1 Рассмотрите молекулу IF_3O_2 (I — центральный атом). Сколько изомеров возможно для нее? Какой из них обладает наименьшей энергией? Определите точечную группу симметрии каждого изомера.

4.2 Теория групп часто используется химиками при интерпретации ИК спектров. Для иона NH_4^+ возможны четыре моды валентных колебаний. Существует вероятность вырожденности мод. Один взгляд на таблицу характеров может сказать, возможно ли вырождение. а) Нужно ли учитывать возможность вырождения мод для иона NH_4^+? б) Возможно ли вырождение частот колебаний в ионе $NH_2D_2^+$?

4.3 Рис. 4.30 показывает энергетические уровни иона CH_3^+. Какая точечная группа использовалась для этой иллюстрации? Какая линейная комбинация $1s$-орбиталей атомов H участвует в образовании орбитали a_1'? Какие из орбиталей углерода участвуют в образовании a_1'? Какая линейная комбинация $1s$-орбиталей H участвует в образовании связывающей дважды вырожденной пары e'? Какие из орбиталей углерода соответствуют этим орбиталям e'? Участвует ли какая-нибудь из линейных комбинаций $1s$-орбиталей H в образовании a_2''? Какие из орбиталей углерода соответствуют молекулярной орбитали a_2''? Добавьте две $1s$-орбитали водорода на оси z (над и под плоскостью), соответственно модифицируйте линейные комбинации каждого типа симметрии и постройте новую молекулярную орбиталь a_2''. Достаточно ли связывающих и несвязывающих (или слаборазрыхляющих) орбиталей, чтобы разместить 10 электронов и сделать углерод гипервалентным? (Подсказка: см. приложения 3 и 4.)

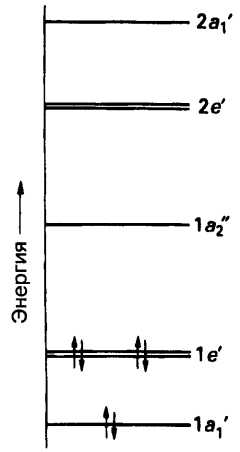


Рис. 4.30. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей плоского иона CH_3^+.

4.4 Постройте диаграмму Уолша, соотносящую орбитали гипотетической плоской квадратной молекулы H_4 (D_{4h}) с орбиталями линейной молекулы H_4 ($D_{\infty h}$).

4.5 Постройте диаграмму Уолша, приводящую в соответствие орбитали плоской треугольной молекулы XH_3 (D_{3h}) орбиталям тригонально-пирамидальной молекулы XH_3 (C_{3v}).

4.6 а) Определите точечные группы симметрии наиболее симметричных плоской и неплоской конформаций $B(OH)_3$. Считайте, что $\angle BOH = 109{,}5°$ для всех конформаций. б) Нарисуйте хиральную конформацию $B(OH)_3$, сохраняя все три $\angle BOH = 109{,}5°$.

4.7 Сколько изомеров может существовать для «октаэдрической» молекулы MA_3B_3, где A и B — одноатомные лиганды? Какова точечная группа симметрии каждого изомера? Хиральны ли какие-нибудь из изомеров? Повторите это упражнение для молекулы $MA_2B_2C_2$.

4.8 Определите, можно ли с помощью ряда валентных колебаний, активных в ИК и КР спектрах, однозначно отличить газовые образцы BF_3, NF_3 и ClF_3.

4.9 Сколько СЛК атомных $1s$-орбиталей образуют четыре атома водорода, расположенные в вершинах плоского квадрата? С учетом того, что все четыре атома водорода находятся на осях x и y декартовой системы координат, нарисуйте СЛК без узловых плоскостей и определите ее тип симметрии. Нарисуйте СЛК с двумя узловыми плоскостями и определите ее тип симметрии.

4.10 Сколько плоскостей симметрии имеет молекула бензола? Какая из молекул хлорпроизводных бензола с общей формулой $C_6H_nCl_{6-n}$ имеет только четыре плоскости симметрии?

5 КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Эта глава посвящена множеству разнообразных частиц, которые называют кислотами и основаниями. Кислоты и основания, описанные в первой части главы, участвуют в реакциях с переносом протона. Равновесие реакций такого типа можно количественно выразить при помощи констант кислотности, которые показывают, насколько легко частица отдает протон. Во второй части главы понятие кислот и оснований расширяется, чтобы включить в рассмотрение реакции, в которых происходит процесс обобществления электронной пары между донором и акцептором. Из-за огромного разнообразия этих частиц единой шкалы силы кислот не существует, поэтому описываются два подхода: в первом кислоты и основания подразделяют на «жесткие» и «мягкие»; во втором для характеристики конкретной частицы используются термохимические данные.

С незапамятных времен люди различали кислоты и основания с помощью вкуса и осязания: кислоты были кислые, а основания мыльные на ощупь. Более глубокое химическое понимание их свойств возникло благодаря идеям Аррениуса, который определил кислоту как соединение, являющееся источником ионов водорода в водном растворе. Современные концепции охватывают более широкий спектр химических реакций. Теория Брёнстеда–Лоури основывается на процессе переноса протона, а в концепции Льюиса рассматривается взаимодействие между акцептором электронной пары и донорными частицами.

КИСЛОТНОСТЬ ПО БРЁНСТЕДУ

Датский физикохимик Йохан Брёнстед и английский химик Томас Лоури в 1923 г. независимо друг от друга предположили, что главным отличием кислотно-основной реакции является перенос протона от одной частицы к другой. В соответствии с определением Брёнстеда — Лоури, протон — это ион водорода H^+. Они предложили считать любое вещество, которое выступает в роли донора протона, **кислотой**, а любое вещество, принимающее протон, — **основанием**. Частицы, которые ведут себя подобным образом, принято называть соответственно **кислотами и основаниям Брёнстеда**. В определениях нигде не фигурирует понятие среды, в которой происходит перенос протона,

и, таким образом, они могут быть применены к процессу переноса протона в любом растворителе или даже в отсутствие растворителя вообще.

Примером кислоты Брёнстеда служит фтористый водород HF, который при растворении в воде может отдавать протон другой молекуле, например H_2O:

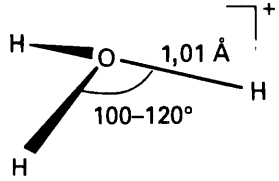
$$HF(г.) + H_2O(ж.) \longrightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

Пример основания Брёнстеда — аммиак NH_3, который может принять протон от донора:

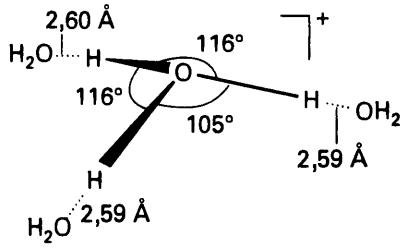
$$H_2O(ж.) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Как видно из уравнений этих реакций, вода представляет собой пример **амфолита**, т. е. вещества, которое может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания Брёнстеда.

Когда кислота передает протон молекуле воды, последняя превращается в **ион гидроксония** H_3O^+. Данные по валентным углам и межатомным расстояниям в ионе гидроксония (**1**) взяты из кристаллической структуры $H_3O^+ClO_4^-$. Однако структура H_3O^+, несомненно, является упрощенным описанием поведения иона в воде, поскольку он принимает активное участие в образовании водородных связей. Если нужна простая формула, то, вероятно, лучше всего представлять ион гидроксония в воде как $H_9O_4^+$ (**2**). Изучение кластеров молекул воды в газовой фазе при помощи масс-спектрометрии показало, что вокруг одного иона H_3O^+ может конденсироваться каркас из двадцати молекул воды в виде правильного пентагонального додекаэдра. В результате образуется частица $H^+(H_2O)_{21}$[1]. Эти структуры показывают, что выбор той или иной модели для описания протона в воде зависит от условий эксперимента.



1 H_3O^+



2 $H_9O_4^+$

Кислота Брёнстеда — донор протонов, а основание Брёнстеда — акцептор протонов. Наиболее простым описанием иона водорода в воде служит многоатомный ион гидроксония H_3O^+.

[1] *Castleman A. W., Wei S., Shi Z.*, J. Chem. Phys., **94**, 3268 (1991).

5.1. Кислотно-основное равновесие в воде

Перенос протона между кислотами и основаниями осуществляется очень быстро в обоих направлениях, таким образом, динамическое равновесие

$$\begin{aligned} &HF(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \\ &H_2O(ж.) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \end{aligned} \qquad (1)$$

дает более полное описание поведения кислоты HF и основания NH_3 в воде, чем одна прямая реакция. Основная особенность химии водных растворов кислот и оснований Брёнстеда — быстрое достижение состояния равновесия реакции переноса протона, и на данном вопросе следует остановиться подробнее.

а) Сопряженные кислоты и основания

Симметрия прямой и обратной реакций (1), которые обе обусловлены переносом протона от кислоты к основанию, выражается следующим общим **равновесием Брёнстеда**

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 \rightleftharpoons \text{Кислота}_2 + \text{Основание}_1 \qquad (2)$$

Основание$_1$ называют **основанием, сопряженным** с Кислотой$_1$, а Кислоту$_2$ — **кислотой, сопряженной** с Основанием$_2$. Основание, сопряженное с кислотой, представляет собой частицу, оставшуюся после потери кислотой протона. Кислота, сопряженная с основанием, — это частица, образовавшаяся после присоединения протона к основанию. Например, ион F^- — основание, сопряженное с HF, а H_3O^+ — кислота, сопряженная с H_2O. Не существует какого-либо *принципиального* различия между кислотой и сопряженной кислотой или основанием и сопряженным основанием: сопряженная кислота просто еще одна кислота, а сопряженное основание — еще одно основание.

Когда частица отдает протон, она становится сопряженным основанием; когда частица приобретает протон, она становится сопряженной кислотой. В растворе сопряженные кислоты и основания существуют в равновесии.

Пример 5.1. ***Определение кислот и оснований.***
Определите кислоту Брёнстеда и сопряженное с ней основание в следующих реакциях:

а) $HSO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(ж.) + SO_4^{2-}(aq)$

б) $PO_4^{3-}(aq) + H_2O(ж.) \rightarrow HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$

Ответ. а) Гидросульфат-ион HSO_4^- передает протон гидроксид-иону. Следовательно, он является кислотой, а образующийся ион SO_4^{2-} — его сопряженное основание.
б) Молекула воды отдает протон фосфат-иону, выступающему в роли основания. Таким образом, H_2O — кислота, а ион OH^- — сопряженное с ней основание.

Вопрос 5.1. Определите кислоту, основание, сопряженную кислоту и сопряженное основание в реакциях:

а) $HNO_3(aq) + H_2O(ж.) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$

б) $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(ж.) \rightarrow HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$

в) $NH_3(aq) + H_2S(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + HS^-(aq)$

б) Сила кислот Брёнстеда

Сила кислоты Брёнстеда, например HF, в водном растворе выражается через **константу кислотности** (или константу ионизации кислоты) K_a:

$$HF(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} \qquad (3)$$

В этой формуле [X] обозначает численное значение молярной концентрации частиц X (так, если молярная концентрация молекул HF равна 0,001 моль/л, то $[HF] = 0{,}001$)[1]. Значение $K_a \ll 1$ подразумевает, что кислота прочно удерживает протон. Для водного раствора фтористого водорода экспериментальная величина K_a составляет $3{,}5 \cdot 10^{-4}$, т. е. при нормальных условиях лишь очень небольшая часть молекул HF депротонирована в воде. Вычисление доли депротонированных частиц как функции концентрации кислоты при известном значении K_a приводится в любом вводном курсе химии[2].

Аналогичным образом основание, например NH_3, можно охарактеризовать с помощью **константы основности** K_b:

$$NH_3(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (4)$$

Если $K_b \ll 1$, то основание является слабым акцептором протонов и сопряженная с ним кислота присутствует в растворе в низкой концентрации. Для раствора аммиака в воде экспериментальная величина K_b составляет $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, т. е. при нормальных условиях лишь небольшая доля молекул NH_3 протонирована в воде. Численное значение доли протонированных молекул основания можно рассчитать из значения K_b.

Поскольку вода является амфолитом, то равновесие реакции переноса протона устанавливается в ней даже при отсутствии посторонних кислот или оснований. Перенос протона от одной молекулы воды к другой называют **автопротолизом** (или «автоионизацией»). Степень автопротолиза и состав раствора при равновесии характеризуется **константой автопротолиза** (ионным произведением) K_w:

$$2H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad (5)$$

Экспериментальное значение K_w при 25°C составляет $1{,}00 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, в чистой воде лишь ничтожная доля молекул присутствует в виде ионов.

Роль константы автопротолиза растворителя заключается в том, что она позволяет выразить силу основания через силу сопряженной с ним кислоты. Так, значение K_b для реакции (4) связано со значением K_a для реакции

$$NH_4^+(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

---

[1] Строго говоря, K_a выражается через активность компонента X a(X), представляющую собой его эффективную термодинамическую концентрацию.

[2] См., например [*Atkins P. W.. Jones L. L.*, Chemistry: molecules, matter, and change. W. H. Freeman & Co, New York, 1997].

следующим образом

$$K_a K_b = K_w \qquad (6)$$

Эту формулу можно проверить путем умножения между собой выражений для константы кислотности NH_4^+ и константы основности NH_3. Выражение (6) означает, что чем больше величина K_b, тем меньше величина K_a, т. е. *чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота.* Более глубокий смысл выражения (6) состоит в том, что силу основания можно выразить через константу кислотности сопряженной с ним кислоты.

Поскольку молярные концентрации и константы кислотности различных веществ отличаются друг от друга на порядки, то удобно представлять их в виде десятичных логарифмов, используя обозначения

$$\mathrm{pH} = -\lg[H_3O^+] \qquad \mathrm{p}K = -\lg K \qquad (7)$$

где K — любая из констант, введенных выше. Например, при 25°C $\mathrm{p}K_w = 14{,}00$. Из этого определения и уравнения (6) следует, что

$$\mathrm{p}K_a + \mathrm{p}K_b = \mathrm{p}K_w \qquad (8)$$

Такие же выражения применимы для количественного описания силы сопряженных кислот и оснований в любом растворителе. Только в этом случае вместо $\mathrm{p}K_w$ необходимо использовать константу автопротолиза соответствующего растворителя $\mathrm{p}K_{sol}$.

Сила кислоты Брёнстеда количественно выражается через константу кислотности, а сила основания Брёнстеда — через константу основности. Чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота.

в) Сильные и слабые кислоты и основания

В табл. 5.1 приведены константы кислотности некоторых часто встречающихся кислот, а также кислот, сопряженных с некоторыми основаниями. Соединение относят к **сильным кислотам**, если кислотно-основное равновесие сдвинуто в сторону переноса протона к молекуле воды. Таким образом, соединение с $\mathrm{p}K_a < 0$ (соответствует $K_a > 1$ и, как правило, $K_a \gg 1$) является сильной кислотой. Обычно считают, что такие кислоты полностью депротонированы в воде (но следует помнить, что это только приближение). Например, хлористоводородную (соляную) кислоту рассматривают как раствор, содержащий ионы гидроксония и хлорид-ионы, тогда как концентрация молекул HCl в растворе пренебрежимо мала. Соединения с $\mathrm{p}K_a > 0$ (соответствует $K_a < 1$) относят к **слабым кислотам**. Для таких частиц кислотно-основное равновесие сдвинуто в сторону неионизированной кислоты. Фтористый водород — слабая кислота в воде. Его раствор содержит ионы гидроксония, фторид-ионы и подавляющее большинство молекул HF.

Сильное основание практически полностью протонированно в воде. Примером служит ион O^{2-}, который в воде моментально превращается в ион OH^-. **Слабое основание** только частично протонируется в воде; например, аммиак практически полностью существует в воде в виде молекул NH_3 вместе с небольшим количеством ионов NH_4^+. Основание, сопряженное с любой сильной кислотой, является слабым основанием, поскольку для него термодинамически невыгодно присоединять протон.

Таблица 5.1. Константы кислотности ряда соединений в водных растворах при 25°C

Кислота	*HA*	A^-	K_a	pK_a
Иодистоводородная	HI	I^-	10^{11}	−11
Хлорная	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	−10
Бромистоводородная	HBr	Br^-	10^9	−9
Хлористоводородная	HCl	Cl^-	10^7	−7
Серная	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	−2
Ион гидроксония	H_3O^+	H_2O	1	0,0
Хлорноватая	$HClO_3$	ClO_3^-	10^{-1}	1
Сернистая	H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	1,81
Гидросульфат ион	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Фосфорная	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,12
Фтористоводородная	HF	F^-	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,45
Ион пиридиния	$HC_5H_5N^+$	C_5H_5N	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$	5,25
Угольная	H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,37
Сероводородная	H_2S	HS^-	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Борная[a)]	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,14
Ион аммония	NH_4^+	NH_3	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Цианистоводородная	HCN	CN^-	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Гидрокарбонат-ион	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Гидроарсенат-ион	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	$3{,}0 \cdot 10^{-12}$	11,53
Гидросульфид-ион	HS^-	S^{2-}	$1{,}1 \cdot 10^{-14}$	14
Гидрофосфат-ион	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Дигидрофосфат-ион	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,21

[a)] В данном случае рассматривается кислотно-основное равновесие $B(OH)_3(aq) + 2H_2O(ж.) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$.

Кислоту или основание относят к слабым или сильным в зависимости от величины константы кислотности. Существует обратная зависимость между силой сопряженных кислот и оснований.

в) Многоосновные кислоты

Многоосновной называют кислоту, которая может отдавать более одного протона. Примером служит сероводород H_2S, являющийся двухосновной кислотой. Двухосновная кислота последовательно отдает два протона, и для нее

существуют две константы кислотности

$$H_2S(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$HS^-(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

Из табл. 5.1 следует, что $K_{a1} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a1} = 7{,}04$) и $K_{a2} \approx 10^{-14}$ ($pK_{a2} = 14$). Вторая константа кислотности K_{a2} практически всегда меньше, чем K_{a1} (и, следовательно, pK_{a2} обычно больше pK_{a1}). Уменьшение K_a можно объяснить, исходя из электростатической модели кислоты, в соответствии с которой второй протон отрывается от частицы, имеющей на один отрицательный заряд больше, чем частица, от которой уходит первый протон. Депротонирование становится менее выгодно, поскольку в этом случае для удаления положительно заряженного протона необходимо совершить бóльшую электростатическую работу.

Наглядное представление о концентрациях частиц, образующихся при установлении последовательных кислотно-основных равновесий в растворе многоосновной кислоты, дает **диаграмма распределения**. На такой диаграмме строятся зависимости между долями $\alpha(X)$ частиц различного сорта X и pH. Рассмотрим, например, трехосновную кислоту H_3PO_4, которая способна отдать три протона с образованием ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}. На диаграмме (рис. 5.1) показана доля каждой из частиц как функция pH. Например, доля молекул H_3PO_4 равна

$$\alpha(H_3PO_4) = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{2-}]} \qquad (9)$$

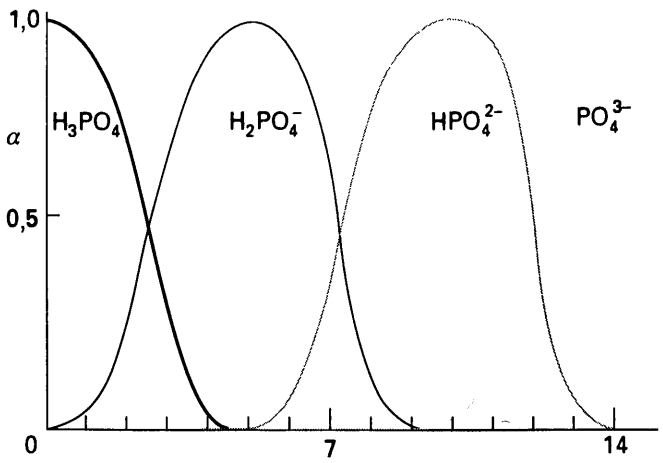


Рис. 5.1. Диаграмма распределения для различных частиц, образующихся в растворе трехосновной фосфорной кислоты (состав раствора как функция pH).

Изменение α в зависимости от pH показывает относительный вклад каждой кислоты и сопряженного с ней основания при различных значениях pH. И, наоборот, диаграмма показывает, при каком pH раствора в нем преобладает тот или иной вид частиц. Например, при $pH < pK_{a1}$, соответствующем высокой концентрации ионов гидроксония, основными частицами в растворе являются полностью протонированные молекулы H_3PO_4. Однако при $pH > pK_{a3}$, отвечающем низкой концентрации ионов гидроксония, основной частицей в растворе становится полностью депротонированный ион PO_4^{3-}. Промежуточные частицы преобладают в растворе при значениях pH, лежащих между значений соответствующих pK_a.

Многоосновная кислота отдает протоны последовательно, причем каждое последующее депротонирование менее выгодно; диаграмма распределения показывает зависимость концентраций присутствующих в растворе частиц от pH.

5.2. Нивелирующий эффект растворителя

Кислота, слабая в воде, может оказаться сильной в растворителе, который является более сильным акцептором протонов, и наоборот. В самом деле, может получиться так, что в достаточно основном растворителе (как жидкий аммиак) станет невозможно распределить кислоты в соответствии с их силой, поскольку все они окажутся полностью депротонированы. Подобным образом основания, слабые в воде, могут оказаться сильными в растворителе, являющемся более сильным донором протонов (как безводная уксусная кислота). Возможно, что в таком растворителе нельзя будет распределить основания в соответствии с их силой, поскольку все они окажутся полностью протонированы. Вопрос о том, какова должна быть сила кислот (или оснований), чтобы они были различимы по силе в данном растворителе, решается с помощью константы автопротолиза растворителя.

Любая кислота, более сильная в воде, чем H_3O^+, отдает протон молекуле H_2O и образует H_3O^+. Следовательно, ни одна кислота, более сильная, чем H_3O^+, не может оставаться протонированной в воде. Ни один эксперимент, проведенный в водном растворе, не даст ответа на вопрос, какая из кислот, HI или HBr, является более сильной, поскольку обе они практически полностью отдают протоны, образуя H_3O^+. В результате растворы сильных кислот HX и HY ведут себя так, как будто они являются растворами ионов H_3O^+, независимо от того, является ли действительно HX более сильной кислотой, чем HY. В таком случае говорят, что вода проявляет **нивелирующий эффект**, который приводит к тому, что сила всех сильных кислот сводится к кислотности H_3O^+. Для того чтобы различить такие кислоты по силе, можно использовать менее основной растворитель. Например, хотя HBr и HI неразличимы по силе в воде, в уксусной кислоте они ведут себя как слабые кислоты, и их можно различить по силе. Таким способом было найдено, что HI является более сильным донором протонов, чем HBr.

Для кислот нивелирующий эффект можно выразить с помощью pK_a. Так, кислоту HCN, растворенную в растворителе HSol, относят к сильным, если $pK_a < 0$, где K_a — константа кислотности данной кислоты в растворителе HSol:

$$HCN(sol) + HSol(ж.) \rightleftharpoons H_2Sol^+(sol) + CN^-(sol) \qquad K_a = \frac{[H_2Sol^+][CN^-]}{[HCN]} \qquad (10)$$

Это значит, что все кислоты с $pK_a < 0$ (соответствует $K_a > 1$) в растворителе HSol показывают кислотность H_2Sol^+.

Аналогичная ситуация наблюдается и для растворов оснований в воде. Любое основание, достаточно сильное, для того чтобы отнять протон у молекулы воды, образует ион OH^- на каждую молекулу основания. Полученный раствор ведет себя так, как будто содержит ионы OH^-. Следовательно, невозможно различить силу, с которой основание притягивает протон, тогда говорят, что они нивелированы до общей силы. Действительно, ион OH^- является самым сильным основанием, которое может существовать в воде, поскольку любая частица, являющаяся более сильным акцептором протонов, немедленно отнимает протон от молекулы воды с образованием ионов OH^-. По этой причине невозможно изучать ионы NH_2^- или CH_3^- в воде путем растворения в ней амидов и метилидов щелочных металлов, так как оба иона полностью протонируются в воде до NH_3 и CH_4 с образованием ионов OH^-:

$$KNH_2(тв.) + H_2O(ж.) \longrightarrow K^+(aq) + OH^-(aq) + NH_3(aq)$$

$$Li_4(CH_3)_4(тв.) + 4H_2O(ж.) \longrightarrow 4Li^+(aq) + 4OH^-(aq) + 4CH_4(г.)$$

Нивелирующий эффект растворителя для оснований можно выразить с помощью pK_b. Основание, растворенное в HSol, относят к сильным, если $pK_b < 0$, где pK_b — константа основности данного основания в HSol:

$$NH_3(sol) + HSol(ж.) \rightleftharpoons NH_4^+(sol) + Sol^-(sol) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][Sol^-]}{[NH_3]} \qquad (11)$$

Значит, все основания с $pK_b < 0$ (соответствует $K_b > 1$) ведут себя в растворителе HSol как ионы Sol^-. Поскольку $pK_b + pK_a = pK_{sol}$, этот критерий нивелирования можно выразить следующим образом: все основания с $pK_a > pK_{sol}$ ведут себя в растворителе HSol как Sol^-.

Из всего сказанного следует, что кислоты и основания в растворителе HSol, не нивелированные растворителем, имеют константы кислотности между $pK_a = 0$ и pK_{sol}, так как любая кислота нивелирована растворителем, если $pK_a < 0$ в HSol, а любое основание в том же растворителе нивелировано, если $pK_a > pK_{sol}$. Для воды $pK_w = 14$. Для жидкого аммиака равновесие автопротолиза следующее:

$$2NH_3(ж.) \rightleftharpoons NH_4^+(sol) + NH_2^-(sol) \qquad pK_{NH_3} = 33$$

(В данном случае sol означает раствор в жидком аммиаке.) Из приведенных величин видно, что кислоты и основания значительно менее различимы в воде, чем в аммиаке. Диапазоны различимости для некоторых растворителей приведены на рис. 5.2. Диапазон для диметилсульфоксида (ДМСО, $(CH_3)_2SO$) широкий, так как $pK_{ДМСО} = 37$. Следовательно, ДМСО можно использовать для



Рис. 5.2. Диапазоны различимости силы кислот и оснований в различных растворителях. В каждом случае ширина диапазона пропорциональна константе автопротолиза pK_{sol} растворителя.

изучения широкого спектра кислот (от H_2SO_4 до PH_3). Как видно из рисунка, вода имеет узкий диапазон различимости по сравнению с другими растворителями. Одной из причин этого является высокая относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) воды, что способствует образованию ионов H_3O^+ и OH^-.

Растворитель, имеющий высокую константу автопротолиза, можно использовать для того, чтобы различить по силе широкий спектр кислот и оснований.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ КИСЛОТНОСТИ ПО БРЁНСТЕДУ

Далее кислоты и основания Брёнстеда рассматриваются в водных растворах. Самым обширным классом кислот являются соединения, у которых в воде протоны отщепляются от групп $-OH$, связанных с центральным атомом в молекуле. Такой протон часто называют **кислым**, чтобы отличить его от остальных протонов, которые могут присутствовать в молекуле кислоты (например, протоны метильной группы в молекуле CH_3COOH).

Можно выделить три класса таких кислот:

1. **Аквакислоты**, в которых кислым протоном является протон молекулы воды, координированной к центральному иону металла:

$$E(OH_2)(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons E(OH)^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

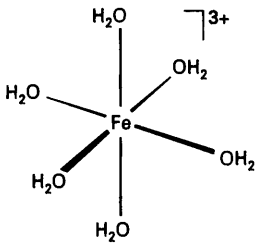
Например:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(ж.) \longrightarrow [Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

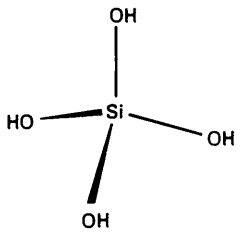
Структура иона гексаакважелеза(III), являющегося аквакислотой, приведена на схеме (**3**).

2. **Гидроксокислоты**, в которых кислый протон принадлежит гидроксильной группе, причем в молекуле отсутствуют оксогруппы =O, связанные с тем же атомом, что и гидроксильная группа.

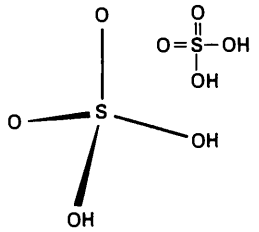
Примером кислоты такого типа служит $Si(OH)_4$ (**4**), играющая важную роль в процессе образования минералов.



3 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$



4 $Si(OH)_4$



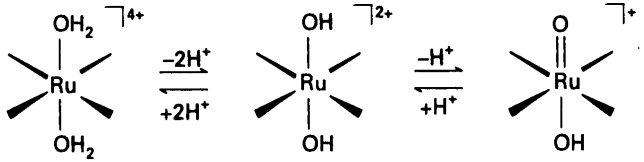
5 H_2SO_4

3. **Оксокислоты**, в которых кислый протон принадлежит гидроксильной группе, и в молекуле присутствуют оксогруппы, связанные с тем же атомом, что и гидроксогруппа; например серная кислота H_2SO_4 ($O_2S(OH)_2$) (**5**). Все три класса кислот можно рассматривать как последовательные стадии депротонирования аквакислоты:

$$H_2O{-}E{-}OH_2 \xrightarrow{-2H^+} HO{-}E{-}OH^{2-} \xrightarrow{-H^+} HO{-}E{=}O^{3-}$$

аквакислота гидроксокислота оксокислота

Примером реализации этих последовательных стадий служат акваионы d-металлов в промежуточной степени окисления, например Ru(IV):



Как правило, аквакислоты характерны для центральных атомов s- и d-элементов в низших степенях окисления и для элементов, располагающихся в левой части p-блока периодической системы. Оксокислоты часто встречаются среди элементов в высшей степени окисления. Элементы правой части p-блока периодической системы в промежуточной степени окисления также могут образовывать оксокислоты (например, $HClO_2$).

Аквакислоты, гидроксокислоты и оксокислоты характерны для элементов разных частей периодической системы.

5.3. Закономерности в изменении силы аквакислот

Сила аквакислоты, как правило, увеличивается с ростом положительного заряда центрального иона металла и с уменьшением его ионного радиуса. В определенной степени эти изменения можно объяснить в рамках ионной модели, в которой катион металла считается сферой, несущей положительный заряд z. pK_a в газовой фазе пропорциональна работе, которую необходимо произвести, чтобы удалить протон из точки, расстояние до которой равно сумме ионного радиуса катиона r_+ и диаметра молекулы воды d, на бесконечность[1]. Поскольку протоны, расположенные по соседству с катионами, имеющими высокий заряд и маленький ионный радиус, легче удалить, то модель предсказывает, что кислотность должна расти с увеличением z и уменьшением r_+. В грубом приближении кислотность коррелирует с изменением электростатического параметра $\xi = z^2/(r_+ + d)$. Предсказанные данной моделью основные закономерности для газовой фазы применимы также и к растворам при условии одинакового влияния сольватации.

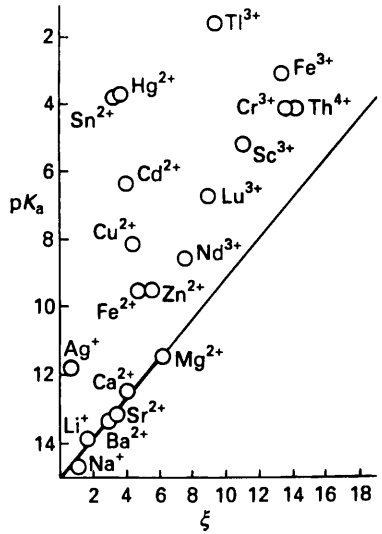


Рис. 5.3. Зависимость между электростатическим параметром ξ и константами кислотности акваионов. Линейная зависимость наблюдается только для жестких ионов с низким зарядом; остальные ионы демонстрируют более высокую кислотность.

Верность ионной модели силы кислот можно оценить по рис. 5.3. Акваионы элементов, образующих ионные соединения (в основном это s-элементы), имеют pK_a, которые достаточно хорошо описываются ионной моделью. Некоторые ионы d-элементов (как Fe^{2+} и Cr^{3+}) располагаются достаточно близко от той же прямой линии на рис. 5.3. Однако большинство ионов (особенно те, которые имеют низкие значения pK_a, отвечающие большей силе кислот) в значительной степени отклоняются от прямой. Это отклонение показывает, что ионы металла отталкивают протон сильнее, чем предсказывает ионная модель. В качестве объяснения можно предположить, что положительный заряд катиона не полностью локализован на центральном ионе, а частично делокализован на

[1] Это соотношение вытекает из того факта, что $pK_a \propto \Delta_r G^\circ$, а также из тождественности ΔG° и работы электрических сил; следовательно, $pK_a \propto w_{электр}$.

лигандах и, следовательно, расположен ближе к кислому протону. Делокализация эквивалента тому, что связь M—O имеет частично ковалентный характер. Действительно, самая плохая корреляция наблюдается для ионов, склонных к образованию ковалентных связей.

Для *d*-элементов конца ряда переходных металлов и *p*-металлов (как Cu^{2+} и Sn^{2+} соответственно) сила аквакислот намного выше, чем предсказывает ионная модель. Для этих частиц ковалентная связь более предпочтительна, чем ионная, и ионная модель не работает. Перекрывание орбиталей металла и кислорода возрастает слева направо по периоду. Оно также растет вниз по группе, поэтому при переходе к ионам тяжелых *d*-элементов сила аквакислот возрастает.

Сила аквакислот обычно растет с увеличением положительного заряда центрального иона металла и с уменьшением его ионного радиуса. Исключения, как правило, наблюдаются из-за вклада в связь ковалентной составляющей.

Пример 5.2. ***Объяснение закономерностей в изменении силы аквакислот.***
Объясните изменение кислотности в ряду $[Fe(OH_2)_6]^{2+} < [Fe(OH_2)_6]^{3+} < [Al(OH_2)_6]^{3+} \approx [Hg(OH_2)_n]^{2+}$.

Ответ. Наиболее слабой кислотой является комплекс Fe^{2+}, потому что ион имеет достаточно большой радиус и низкий заряд. Увеличение заряда иона до +3 приводит к увеличению силы кислоты. Большую кислотность Al^{3+} можно объяснить меньшим радиусом иона. Аномальным в этом ряду выглядит комплекс Hg^{2+}. Этот комплекс показывает неприменимость ионной модели, поскольку из-за ковалентного характера связи в нем в существенной степени наблюдается перенос положительного заряда на кислород.

Вопрос 5.2. Расположите следующие ионы в порядке возрастания кислотности: $[Na(OH_2)_6]^{+}$, $(Sc(OH_2)_6)^{3+}$, $[Mn(OH_2)_6)^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

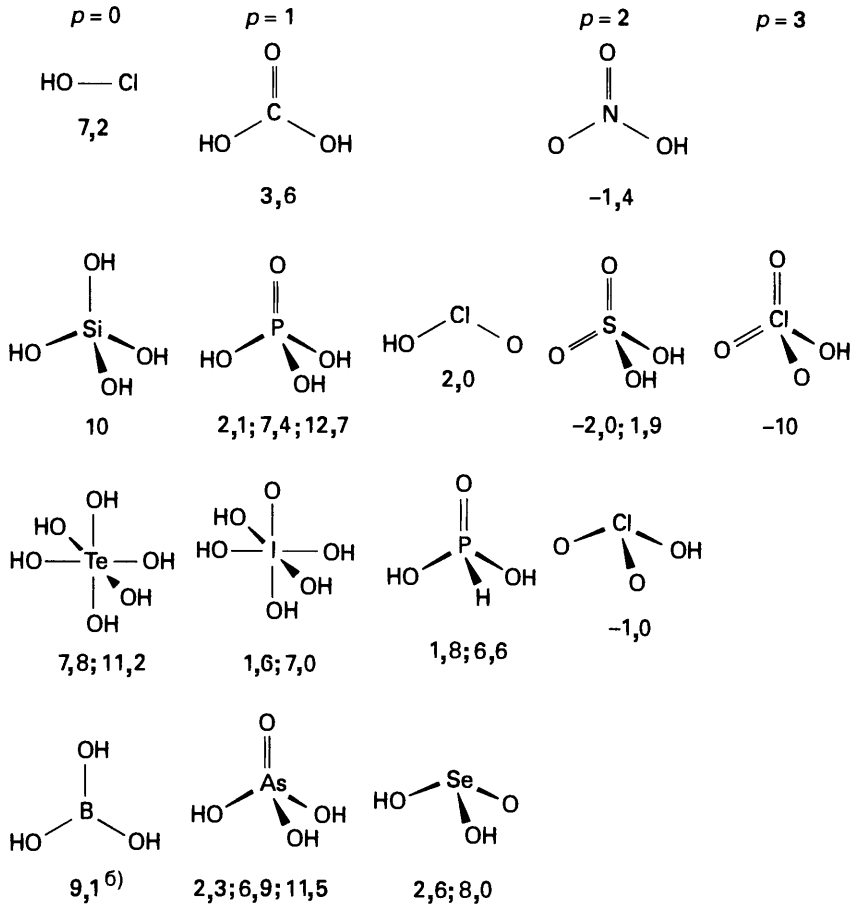
5.4. Простые оксокислоты

Простейшими оксокислотами являются **моноядерные кислоты**, содержащие один атом основного элемента. Они включают H_2CO_3, HNO_3, H_3PO_4 и H_2SO_4. Такие оксокислоты образованы электроотрицательными элементами правой верхней части периодической системы, а также другими элементами в высоких степенях окисления (табл. 5.2). Как видно из таблицы, молекулы $B(OH)_3$, H_2CO_3 и HNO_3 имеют плоскую структуру, тогда как их аналоги в последующих периодах имеют другое строение. Как было показано в гл. 3, способность к образованию π-связей — характерная черта элементов второго периода, поэтому атомы этих элементов предпочтительно образуют плоские молекулы.

а) Замещенные оксокислоты

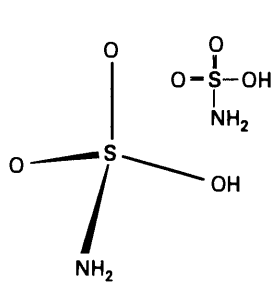
Одну или более групп —OH оксокислот можно заместить другими группами, что приводит к образованию ряда замещенных оксокислот, среди которых фторсульфоновая $O_2SF(OH)$ и аминосульфоновая $O_2S(NH_2)OH$ кислоты (**6**).

Таблица 5.2. Структуры и значения pK_a оксокислот[а)]

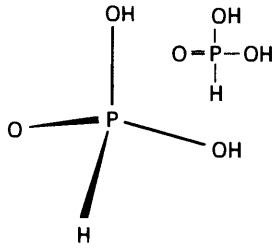


а) p — количество атомов кислорода, не связанных с атомами водорода.
б) См. табл. 5.1.

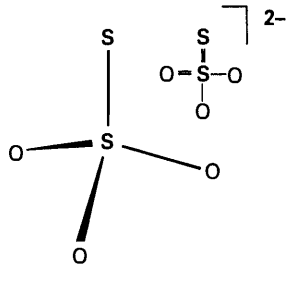
Поскольку фтор является высокоэлектроотрицательным элементом, он оттягивает электроны от центрального атома серы и повышает эффективный положительный заряд на атоме S. В результате замещенная кислота становится более сильной, чем $O_2S(OH)_2$. Другим электроноакцепторным заместителем является CF_3 в сильной трифторметансульфоновой кислоте CF_3SO_3H (т. е. $O_2S(CF_3)(OH)$). Наоборот, группа NH_2, имеющая свободную электронную пару, может за счет образования π-связей сдвигать электронную плотность на атом серы. Такой сдвиг уменьшает положительный заряд на центральном атоме, и сила кислоты понижается.



6 $O_2S(NH_2)OH$



7 H_3PO_3



8 $S_2O_3^{2-}$

Строение далеко не всех оксокислот соответствует привычной структурной модели, где центральный атом окружен группами O и OH. Иногда атом водорода непосредственно связан с центральным атомом, как в фосфористой кислоте H_3PO_3, которая в действительности является лишь двухосновной кислотой, поскольку протон, участвующий в связи P–H (**7**), не является кислым. Структурная формула $OPH(OH)_2$ находится в согласии с данными ЯМР и колебательной спектроскопии. Может происходить замещение оксогруппы. Важным примером является тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ (**8**), в котором атом O сульфат-иона замещен на атом S.

Сила замещенных оксокислот может меняться в зависимости от электроноакцепторной силы заместителя; в некоторых случаях атомы H непосредственно связаны с центральным атомом оксокислоты и не проявляют кислотных свойств.

б) Правила Полинга

Наблюдаемые значения pK_a для моноядерных оксокислот можно систематизировать, используя эмпирические правила, предложенные Л. Полингом:

1. Для оксокислоты $O_pЭ(OH)_q$, $pK_a \approx 8 - 5p$.
2. При последовательной диссоциации многоосновных кислот ($q > 1$) каждое последующее значение pK_a возрастает на 5 единиц по сравнению с предыдущим.

Нейтральные гидроксокислоты с $p = 0$ имеют $pK_a \approx 8$, для кислот с одной оксогруппой $pK_a \approx 3$, а для кислот с двумя оксогруппами $pK_a \approx -2$. Например, для серной кислоты $O_2S(OH)_2$ $p = 2$ и $q = 2$, а $pK_{a1} \approx -2$ (сильная кислота). Предсказанная таким способом pK_{a2} составляет +3, что достаточно близко к экспериментальной величине 1,9.

Насколько хорошо выполняются эти простые правила, можно проверить по данным табл. 5.2, в которой кислоты сгруппированы в соответствии с числом оксогрупп p. Удивительно, что рассчитанные по правилам Полинга величины отличаются от экспериментальных лишь на ± 1. Различия кислот по силе при движении вниз по группе небольшие, и сложные и, возможно, взаимно

уравновешивающие друг друга эффекты, связанные с изменением структуры, позволяют правилам работать достаточно хорошо. Более важные изменения, происходящие при движении слева направо вдоль периода, а также изменения степени окисления учитываются числом оксогрупп, входящих в молекулу кислоты. В группе 15/V для степени окисления +5 необходимо наличие одной оксогруппы (как в $OP(OH)_3$), тогда как в группе 16/VI для степени окисления +6 необходимы две оксогруппы (как в $O_2S(OH)_2$).

Сила целого ряда оксокислот, содержащих центральный атом с различным количеством оксо- и гидроксогрупп, описывается правилами Полинга.

в) Структурные аномалии

Интересно применение правил Полинга для определения структурных аномалий. Например, для угольной кислоты $OC(OH)_2$ экспериментальная величина $pK_{a1} = 6{,}4$, тогда как правила предсказывают $pK_{a1} = 3$. Аномально низкая экспериментальная кислотность является результатом того, что весь CO_2 рассматривается в растворе в виде H_2CO_3. Однако в равновесии

$$CO_2(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons OC(OH)_2(aq)$$

только около 1% растворенного CO_2 присутствует в виде $OC(OH)_2$, таким образом, реальная концентрация кислоты значительно меньше, чем концентрация растворенного CO_2. С учетом этого истинное значение pK_{a1} для H_2CO_3 составляет около 3,6, что находится в соответствии с правилами Полинга.

Для сернистой кислоты H_2SO_3 наблюдается противоположная аномалия, поскольку экспериментальная величина $pK_{a1} = 1{,}8$. В действительности, из спектроскопических данных следует, что в растворе не существует молекулы $OS(OH)_2$, а константа равновесия для

$$SO_2(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

меньше 10^{-9}. Равновесия с участием растворенного в воде SO_2 являются более сложными, и их простая трактовка неуместна. В растворе были найдены ионы HSO_3^- и $S_2O_5^{2-}$. Существует также доказательство, что в структуре твердых солей, содержащих гидросульфит-ион, присутствует связь S–H[1]).

Величины pK_a для водных растворов CO_2 и SO_2 обращают внимание на тот важный факт, что не все оксиды неметаллов полностью реагируют с водой с образованием кислот. Другим примером служит монооксид углерода: несмотря на то что он формально является ангидридом муравьиной кислоты HCOOH, в действительности он не взаимодействует с водой при комнатной температуре с образованием кислоты. Это же справедливо и для некоторых оксидов металлов, например OsO_4 может существовать в растворе в виде нейтральных молекул.

В некоторых случаях, особенно для H_2CO_3 и H_2SO_3, простая молекулярная формула неправильно описывает состав водного раствора оксидов неметаллов.

[1]) Изучение поведения сульфит-иона в водном растворе спектроскопическими методами см. в [*Connick R. E.* et al., Inorg. Chem., **21**, 103 (1982); **25**, 2414 (1986)].

Пример 5.3. ***Применение правил Полинга.***
Изобразите структурные формулы соединений, используя следующие значения pK_a: H_3PO_4 — 2,12; H_3PO_3 — 1,80; H_3PO_2 — 2,0.

Ответ. Все три значения pK_a расположены в диапазоне величин, которые, в соответствии с первым правилом Полинга, относятся к соединениям с одной оксогруппой. Следовательно, структурные формулы соединений $(HO)_3P{=}O$, $(HO)_2HP{=}O$ и $(HO)H_2P{=}O$. Вторую и третью формулы можно получить из первой заменой связанных с атомом P групп $-OH$ на $-H$ (как в структуре **7**).

Вопрос 5.3. Предскажите значения pK_a для а) H_3PO_4; б) $H_2PO_4^-$; в) HPO_4^{2-}. Экспериментальные значения приведены в табл. 5.2.

5.5. Безводные оксиды

Выше оксокислоты рассматривались как производные от соответствующих аквакислот, получающиеся в результате удаления части протонов. Полезным также является противоположный подход, когда аквакислоты и оксокислоты рассматривают как производные соответствующих оксидов, возникающие в результате гидратации последних. Данный подход подчеркивает кислотно-основные свойства оксидов и корреляцию этих свойств с положением элемента в периодической системе.

а) Кислотные и основные оксиды

Кислотным оксидом называют оксид, который при растворении в воде присоединяет молекулы H_2O и отдает протон растворителю:

$$CO_2(г.) + H_2O(ж.) \rightarrow [OC(OH)_2](aq)$$
$$[OC(OH)_2](aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons [O_2C(OH)]^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Эквивалентное определение заключается в том, что кислотный оксид — это оксид, который реагирует с водным раствором основания (щелочи):

$$CO_2(г.) + OH^-(aq) \rightarrow [O_2C(OH)^-](aq)$$

Основной оксид — это оксид, который при растворении в воде присоединяет протоны:

$$CaO(тв.) + H_2O(ж.) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Другими словами, основной оксид — это оксид, который реагирует с кислотой:

$$CaO(тв.) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 3H_2O(ж.)$$

Зная кислотно-основной характер оксида, можно предсказать широкий спектр его свойств, поскольку характер оксида часто коррелирует с его другими химическими свойствами. В ряде случаев корреляции следуют из того, что основные оксиды — преимущественно ионные соединения, а кислотные оксиды — преимущественно ковалентные. Например, химический элемент, образующий кислотный оксид, скорее всего, образует летучие ковалентные галогениды. И наоборот, элемент, образующий основной оксид, с большой вероятностью образует твердые ионные галогениды. Короче говоря, кислотный или основной характер оксида помогает идентифицировать элемент как металл или неметалл.

Металлы обычно образуют основные оксиды; неметаллы обычно образуют кислотные оксиды.

б) Амфотерность

Амфотерным называют оксид, который реагирует как с кислотами, так и со щелочами[1]. Так, оксид алюминия реагирует и с кислотами, и со щелочами:

$$Al_2O_3(тв.) + 6H_3O^+(aq) + 3H_2O(ж.) \rightarrow 2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq)$$
$$Al_2O_3(тв.) + 2OH^-(aq) + 3H_2O(ж.) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

Амфотерность характерна для легких элементов 2-й группы и группы 13/III (BeO, Al_2O_3 и Ga_2O_3). Она также наблюдается у некоторых элементов *d*-блока в высших степенях окисления (TiO_2 и V_2O_5) и некоторых тяжелых элементов групп 14/IV и 15/V (SnO_2 и Sb_2O_5). На рис. 5.4 показано положение элементов, которые в характерной для группы степени окисления образуют амфотерные оксиды. Они расположены на границе между кислотными и основными оксидами и, следовательно, весьма важны при определении металлического или неметаллического характера элемента. Амфотерность коррелирует со значительным вкладом ковалентной составляющей в образуемые элементом химические связи. Это происходит или из-за того, что ион металла оказывает сильное поляризующее действие (как Be), или из-за того, что металл сильно поляризуется под действием связанного с ним атома кислорода (как Sb).

Важной характерной особенностью *d*-элементов является степень окисления, при достижении которой их оксиды становятся амфотерными. На рис. 5.5 показаны степени окисления, при которых оксиды элементов первого ряда переходных металлов имеют амфотерный характер. Как видно из рисунка, оксиды металлов левой части (от титана до марганца и, возможно, железо) являются амфотерными при степени окисления металла +4 (при более высоких степенях окисления наблюдается кислотный характер, а при более низких — основной). Для элементов правой части *d*-блока амфотерность характерна при низких степенях окисления: оксиды кобальта и никеля в степени окисления +3, а также меди и цинка в степени окисления +2 проявляют амфотерные свойства. Не существует какого-то простого способа для оценки того, когда произойдет переход в амфотерное состояние. Однако, по-видимому, амфотерность отражает способность катиона металла поляризовать ионы кислорода, с которыми он связан, т. е. вносить ковалентную составляющую в связь металла с кислородом. Степень ковалентности связи, как правило, возрастает с ростом степени окисления металла.

На границе между металлами и неметаллами в периодической системе располагаются элементы, оксиды которых проявляют амфотерные свойства; амфотерность зависит от степени окисления элемента.

[1] Слово «амфотерный» происходит от греческого слова «оба».



Рис. 5.4. Элементы, символы которых обведены в кружок, даже в высших степенях окисления образуют амфотерные оксиды. Элементы, символы которых помещены в квадраты, в высших степенях окисления образуют кислотные оксиды, а в низших — амфотерные.

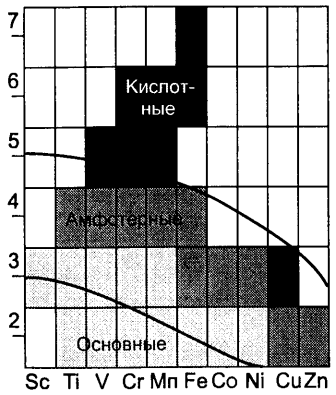


Рис. 5.5. Влияние степени окисления на кислотно-основной характер оксидов элементов первого ряда переходных металлов. Степени окисления, для которых характерны кислотные оксиды, показаны темным цветом, а для которых характерны основные оксиды — светло-серым цветом. При степенях окисления, расположенных между двумя кривыми, оксиды являются амфотерными.

Пример 5.4. ***Использование понятия кислотности оксидов в качественном анализе.***

В традиционной схеме качественного анализа раствор, содержащий ионы металлов, окисляют, а потом добавляют аммиак для повышения pH. Ионы Fe^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} и V^{3+} выпадают в осадок в виде гидратированных оксидов. Добавление H_2O_2 и NaOH растворяет оксиды алюминия, хрома и ванадия. Обсудите эти ступени разделения с точки зрения кислотно-основных свойств оксидов.

Ответ. В степени окисления +3 все оксиды металлов достаточно основные, чтобы не растворяться в растворе с pH $\approx$ 10. Алюминий(III) амфотерный и растворяется в сильном основании с образованием гидроксоалюмината $[Al(OH)_4]^-$. Ванадий(III) и хром(III) окисляются H_2O_2 с образованием ванадат- и хромат-ионов ($[VO_4]^{3-}$ и $[CrO_4]^{2-}$). Этим анионам отвечают кислотные оксиды V_2O_5 и CrO_3 соответственно.

Вопрос 5.4. Если бы в образце присутствовали ионы титана(IV), как бы они себя вели?

5.6. Образование полиоксосоединений

Одним из наиболее важных аспектов реакционной способности кислот, содержащих группы O–H, является образование полимеров при конденсации. Образование поликатиона из обычного гидратированного катиона происходит с потерей ионов H_3O^+:

$$2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) \rightarrow [(H_2O)_5Al(OH)Al(OH_2)_5]^{5+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Образование полианиона из оксоанионов происходит путем протонирования атома кислорода с последующим его уходом из иона в виде молекулы H_2O:

$$2[CrO_4]^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow [O_3CrOCrO_3]^{2-}(aq) + 3H_2O(ж.)$$

Значение полиоксоионов заключается в том, что они вносят основной вклад в общую массу кислорода в земной коре, поскольку входят в состав практически всех силикатных минералов. Они также включают в себя фосфатные полимеры (например, АТФ), которые используются в качестве источника энергии живых клеток. Силикаты являются настолько важными соединениями, что они рассматриваются отдельно (гл. 10).

Кислоты, содержащие OH-группу, могут полимеризоваться; образование поликатионов из простых гидратированных катионов сопровождается потерей иона H_3O^+.

а) Полимеризация акваионов в поликатионы

При увеличении pH раствора акваионы металлов, чьи оксиды имеют основной или амфотерный характер, обычно полимеризуются и выпадают в осадок. Это свойство применяют для разделения ионов металлов, поскольку осаждение количественно протекает при определенном значении pH, характерном для каждого металла.

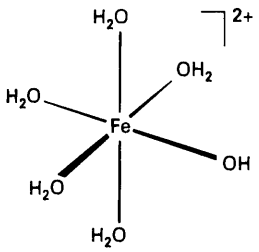
Элементы 1-й и 2-й группы, за исключением Be^{2+} (который амфотерен), присутствуют в растворе исключительно в виде гидратированных катионов $M^+(aq)$ и $M^{2+}(aq)$. Состав водных растворов амфотерных элементов намного сложнее. Два наиболее характерных примера — это полимеры, образованные широко распространенными в земной коре Fe(III) и Al(III). В кислых растворах оба образуют октаэдрические гексааквaионы $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ и $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. При pH > 4 оба осаждаются в виде гелеобразных гидратированных оксидов:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + (3+n)H_2O(ж.) \rightarrow Fe(OH)_3 \cdot nH_2O(тв.) + 3H_3O^+(aq)$$

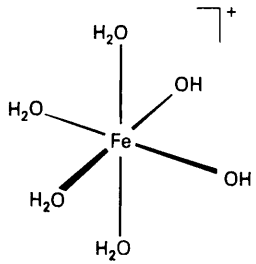
$$[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) + (3+n)H_2O(ж.) \rightarrow Al(OH)_3 \cdot nH_2O(тв.) + 3H_3O^+(aq)$$

Как правило, данные полимеры осаждаются в коллоидном состоянии и затем медленно кристаллизуются с образованием устойчивых минеральных форм.

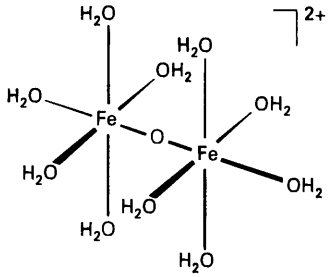
При промежуточных значениях pH, т. е. между областью существования гидратированных ионов и значением, при котором происходит осаждение, алюминий и железо ведут себя по-разному. Охарактеризовано относительно немного частиц, содержащих железо. Они включают два мономера (**9**) и (**10**) и димер (**11**), а также полимер, содержащий около 90 атомов Fe. Наоборот, Al(III) образует целую серию полимерных катионов, мономерная единица которых представляет собой ион Al^{3+} с тетраэдрическим окружением из четырех атомов кислорода (**12**). «Простым» полимерным катионом такого типа является $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$, в котором на каждый атом алюминия в среднем приходится заряд +0,54. Представление о структуре этого катиона можно получить из рис. 5.6, где структурные единицы AlO_6 представлены в виде октаэдров, расположенных вокруг центрального тетраэдра. Более крупный ион Fe^{3+} не подходит для подобной структуры. Было показано, что этот содержащий 13 атомов



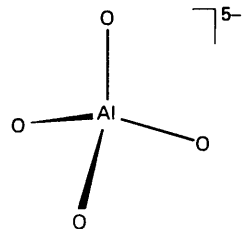
9 $[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$



10 $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^{+}$



11 $[Fe_2O(OH_2)_{10}]^{2+}$



12 $[AlO_4]^{5-}$

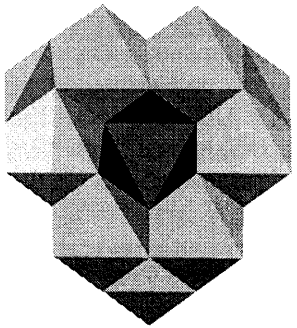


Рис. 5.6. Структура $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$. Группы AlO_6 изображены в виде октаэдров, которые группируются вокруг центрального тетраэдра, представляющего собой группу AlO_4.

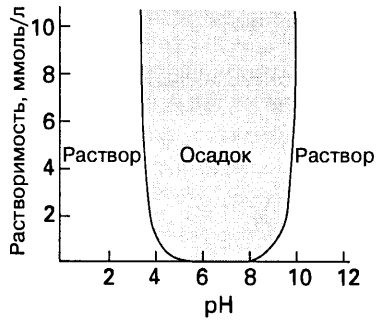


Рис. 5.7. Зависимость растворимости Al_2O_3 от pH (выражена через общую концентрацию Al). В сильнокислом растворе алюминий присутствует в виде $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, а в сильнощелочном — в виде $[Al(OH)_4]^{-}$.

Al поликатион ингибирует рост растений, если концентрация составляет 0,1 от концентрации $Al^{3+}(aq)$. В настоящее время полагают, что такие поликатионы, возможно, наиболее токсичные компоненты, выщелачиваемые кислотными дождями в озера и почву. Исследования при помощи метода ЯМР на ядрах ^{27}Al показали, что поликатион, содержащий 13 атомов Al, является наиболее распространенной формой для алюминия в органических кислых почвах[1].

[1] *Hunter D., Ross D. S.*, Science, **251**, 1056 (1991).

Полимеры алюминия образуют протяженные сетчатые слои, которые упаковываются в трехмерные структуры. А их аналоги с ионом железа дают линейные полимеры. Поликатионы алюминия и другие подобные ионы успешно используются для осаждения анионов (например, F^-), которые загрязняют сточные воды алюминиевого производства.

При увеличении pH происходит отщепление ионов H^+ от поликатиона, и общий заряд катиона уменьшается. Значение pH, при котором общий заряд становится равным нулю, называется **точкой нулевого заряда**. Дальнейшее повышение pH приводит к растворению гидроксидов с образованием анионов, поскольку как Fe(III), так и Al(III) образуют амфотерные оксиды (рис. 5.7).

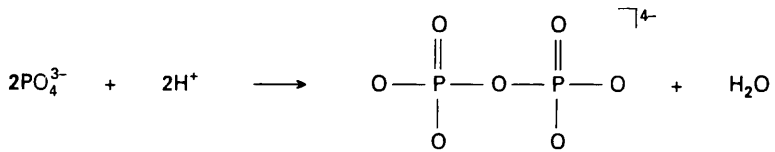
Гидратированные ионы металлов, оксиды которых имеют основной характер, как правило, полимеризуются и осаждаются при увеличении pH раствора. В случае амфотерных ионов осадок растворяется при высоких значениях pH.

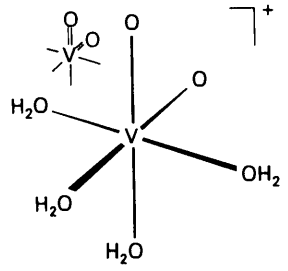
б) Полиоксоанионы

Полиоксоанионы образуются при действии кислот на водные растворы, содержащие ионы переходных металлов (или их оксиды) в высших степенях окисления. Полимеризация данного типа важна для химии V(V), Mo(VI), W(VI) и (в меньшей степени) для Nb(V), Ta(V) и Cr(VI) (см. раз. 9.7).

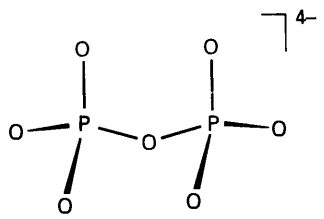
При растворении амфотерного оксида V_2O_5 при высоких значениях pH образуется бесцветный раствор, содержащий в основном тетраэдрические ионы $[VO_4]^{3-}$ (аналог бесцветного иона PO_4^{3-}). По мере уменьшения pH при добавлении кислоты раствор приобретает окраску и постепенно меняет ее от оранжевого до красного. Это указывает на последовательность сложных реакций конденсации и гидролиза, которые приводят к образованию ионов $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ и $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (см. разд. 9.7). Следует отметить последовательное уменьшение заряда аниона, приходящегося на один атом V, с ростом размера полианиона. Сильнокислый раствор имеет бледно-желтый цвет и содержит гидратированные ионы $[VO_2]^+$ (**13**). Некоторые неметаллы также образуют полиоксоанионы, однако их структура отличается от структуры их аналогов с переходными металлами. В этом случае в растворе преобладают цепочечные или циклические частицы. Как уже отмечалось, очень важными примерами полимерных оксоионов служат силикаты, они обсуждаются в гл. 10. Одним из полисиликатов является минерал $MgSiO_3$, содержащий бесконечные цепочки состава SiO_3^{2-}. В данном разделе некоторые характерные особенности полиоксоанионов проиллюстрированы на примере фосфатов.

Простейшая реакция конденсации начинается с ортофосфат-иона:

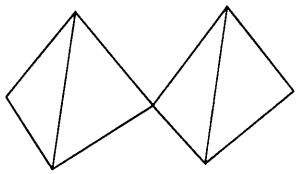




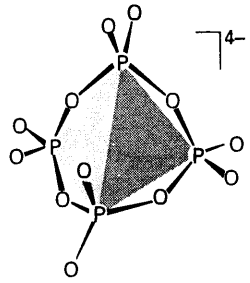
13 $[VO_2(OH_2)_4]^+$



14 $[P_2O_7]^{4-}$



15 $[P_2O_7]^{4-}$



16 $[P_4O_{12}]^{4-}$

Образование в ходе реакции молекул воды понижает концентрацию протонов и приводит к уменьшению до -2 заряда, приходящегося на каждый атом P. Пирофосфат-ион $[P_2O_7]$ (**14**) можно изобразить в виде (**15**), если каждую фосфатную группу рассматривать как тетраэдр, в вершинах которого располагаются атомы O. Фосфорную кислоту можно получить гидролизом оксида фосфора(V) P_4O_{10}. При использовании небольшого количества воды на первой стадии происходит образование метафосфат-иона, описываемого формулой $[P_4O_{12}]^{4-}$ (**16**). Эта реакция является лишь простейшей среди многих протекающих реакций. Разделение продуктов гидролиза оксида фосфора(V) методом хроматографии выявило присутствие цепочечных молекул, содержащих от одного до девяти атомов фосфора. Присутствуют также и полимеры, содержащие больше атомов; их можно удалить из колонки только путем гидролиза. На рис. 5.8 в виде диаграммы приведена двумерная бумажная хроматограмма. Последовательность пятен в верхней части диаграммы соответствует линейным полимерам, а в нижней части — циклическим. Цепочечные полимеры состава P_n с n от 10 до 50 можно выделить в виде смешанных аморфных стекол, аналогичных тем, которые образуют силикаты и бораты.

Ранее уже была отмечена биологическая значимость полифосфатов. При физиологическом уровне pH (около 7,4) связь O—P—O неустойчива по отношению к гидролизу. Следовательно, ее гидролиз может служить механизмом высвобождения энергии Гиббса, а образование связи O—P—O является средством накопления энергии Гиббса. Ключом к энергетическому обмену при метаболизме служит гидролиз аденозинтрифосфата(АТФ) (**17**) до аденозиндифосфата(АДФ) (**18**)

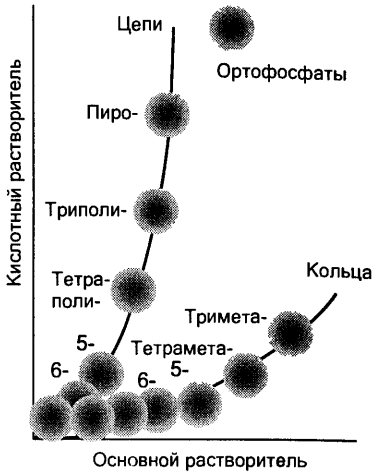
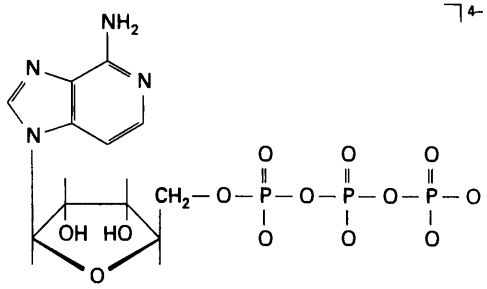
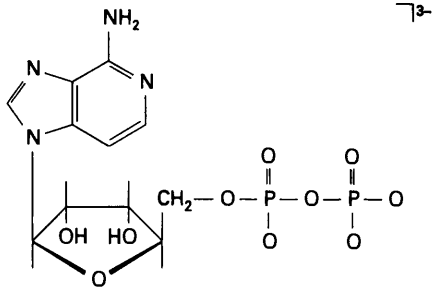


Рис. 5.8. Двумерная бумажная хроматограмма сложной смеси фосфатов, образующихся при конденсации. Проба была помещена в левый нижний угол. Сначала разделение проводилось при помощи основного растворителя. Потом проводилось разделение в перпендикулярном направлении при помощи кислотного растворителя, что позволило отделить цепочечные фосфаты от циклических.



17 АТФ$^{4-}$



18 АДФ$^{3-}$

$$АТФ^{4-} + 2H_2O \rightarrow АДФ^{3-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

для которого $\Delta_r G^\circ = -41$ Дж/моль при pH 7,4. Накопление энергии при метаболизме зависит от того, каким путем происходит образование АТФ из АДФ. Способы, которыми используется энергия в процессе метаболизма, появились в результате эволюции, чтобы обеспечивать передачу энергии, выделяющейся вследствие гидролиза АТФ.

Полиоксоанионы образуются при действии кислот на растворы солей оксокислот d-элементов в высших степенях окисления и оксокислот некоторых неметаллов; последние обычно построены из циклов и цепей.

КИСЛОТНОСТЬ ПО ЛЬЮИСУ

Теория кислот и оснований Брёнстеда—Лоури сосредотачивает внимание на переносе протона между частицами. Несмотря на то что эта концепция является более общей, чем все предыдущие, она все же не в состоянии объяснить во

многом похожие реакции между частицами, в которых не происходит перенос протонов. Этот недостаток был восполнен более общей теорией кислотности, разработанной Г. Н. Льюисом в том же 1923 г., когда была предложена теория Брёнстеда—Лоури. Однако подход Льюиса стал популярен лишь в 1930-е гг.

Кислота Льюиса — это соединение, которое играет роль акцептора электронной пары. **Основание Льюиса** — это соединение, выступающее в качестве донора электронной пары. Кислоту Льюиса обозначают A, а основание Льиса — :B, часто опуская другие свободные электронные пары, которые могут присутствовать в частице. Наиболее типичной реакцией между кислотой и основанием Льюиса является реакция образования **комплекса** (или аддукта) A—B, в котором A и :B связаны друг с другом за счет обобществления электронной пары, предоставляемой основанием[1)].

5.7. Примеры кислот и оснований Льюиса

Протон является кислотой Льюиса, поскольку он может присоединиться к электронной паре, как в случае образования NH_4^+ из NH_3. Из этого следует, что, поскольку любая кислота Брёнстеда является источником протонов, она также проявляет кислотность по Льюису[2)]. Все основания Брёнстеда одновременно являются и основаниями Льюиса, поскольку акцептор протона является одновременно донором электронной пары; например, молекула NH_3 представляет собой как основание Льюиса, так и основание Брёнстеда. Следовательно, весь материал, представленный в предыдущих разделах этой главы, можно считать частным случаем теории Льюиса. Однако в схеме Льюиса под определение кислот и оснований попадает значительно более широкий класс соединений, чем в схеме Брёнстеда, так как протон не является неотъемлемой частью определения кислоты или основания по Льюису.

Далее будет рассмотрено много примеров кислот Льюиса, но следует особенно внимательно отнестись к следующим случаям:

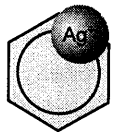
1. Катион металла в координационных соединениях может связывать электронную пару, поставляемую основанием.

Этот вопрос обсуждается в гл. 7. Примером служит гидратированный ион Co^{2+}, в котором свободные электронные пары молекул H_2O (действующих в качестве оснований Льюиса) передаются центральному катиону с образованием $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Следовательно, катион является кислотой Льюиса. Также необходимо внимательно относится к образованию комплекса, в котором катион (кислота) взаимодействует с π-электронами основания, как, например, в комплексе Ag^+ с бензолом (**19**).

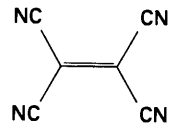
2. Молекула с неполным электронным октетом может его завершить, принимая электронную пару.

[1)] Термины кислота и основание Льюиса используются при обсуждении равновесных процессов. При обсуждении скоростей реакций (разд. 14.1) донор электронной пары называется *нуклеофил*, а акцептор электронов — *электрофил*.

[2)] Заметим, что *кислота Брёнстеда* HA является комплексом, образованным *кислотой Льюиса* H^+ и основанием Льюиса A^-. Поэтому говорят, что кислота Брёнстеда проявляет кислотность по Льюису, а не является кислотой Льюиса.

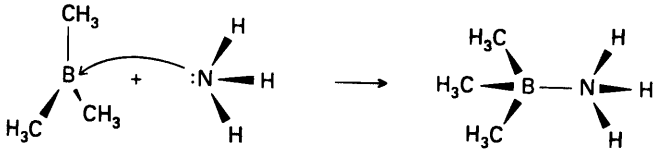


19 $[C_6H_6Ag]^+$



20 Тетрацианоэтен

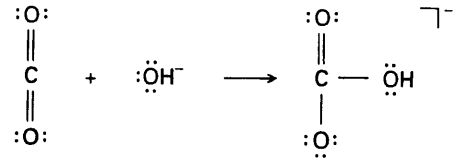
Лучшим примером служит $B(CH_3)_3$, который может принимать свободную пару от NH_3 и других доноров:



Значит, $B(CH_3)_3$ — кислота Льюиса.

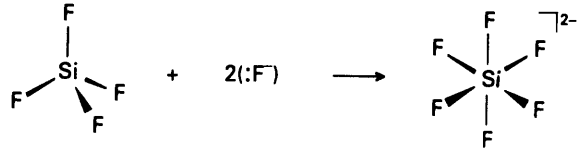
3. В молекуле или ионе с полным электронным октетом возможна перегруппировка валентных электронов, в результате чего частица может принять дополнительную электронную пару.

Например, при образовании HCO_3^- молекула CO_2, принимая электронную пару от атома кислорода иона OH^-, выступает в качестве кислоты Льюиса:



4. Молекула или ион могут быть способны расширить свою валентную оболочку (или просто быть достаточно велики), чтобы присоединить еще одну пару электронов.

Примером служит образование комплекса $[SiF_6]^{2-}$ при присоединении двух ионов F^- (основание Льюиса) к SiF_4 (кислота).



Этот тип кислотности Льюиса характерен для галогенидов тяжелых *p*-элементов, например SiX_4, AsX_3 и PX_5 (где X — галоген).

5. Молекула с заполненной электронной оболочкой может использовать одну из свободных разрыхляющих молекулярных орбиталей для размещения на ней электронной пары.

Примером подобного поведения служит способность тетрацианоэтена (**20**) принимать свободную пару на свою разрыхляющую π^*-орбиталь и, следовательно, выступать в качестве кислоты.

Кислота Льюиса — акцептор электронной пары; основание Льюиса — донор электронной пары.

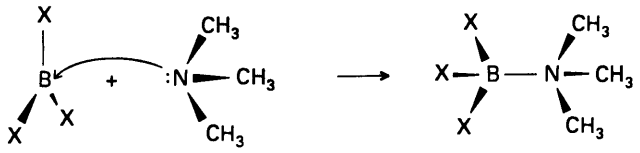
Пример 5.5. ***Определение кислот и оснований Льюиса.***
Определите кислоты и основания Льюиса в реакциях: а) $BrF_3 + F^- \rightarrow [BrF_4]^-$; б) $(CH_3)_2CO + I_2 \rightarrow (CH_3)_2CO{-}I_2$; в) $KH + H_2O \rightarrow KOH + H_2$.

Ответ. а) Кислота BrF_3 присоединяет основание $:F^-$. б) Ацетон (пропанон) играет роль основания и передает свободную пару электронов от атома O на свободную разрыхляющую орбиталь молекулы I_2, которая, следовательно, является кислотой. в) Ионный гидрид KH является источником основания H^-, которое вытесняет кислоту H^+ из воды, образуя наряду с KOH водород H_2. В KOH основание OH^- соединяется с очень слабой кислотой K^+.

Вопрос 5.5. Определите кислоты и основания в реакциях: а) $FeCl_3 + Cl^- \rightarrow [FeCl_4]^-$; б) $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$; в) $[:SnCl_3]^- + (CO)_5MnCl \rightarrow (CO)_5Mn{-}SnCl_3 + Cl^-$.

5.8. Кислоты элементов групп бора и углерода

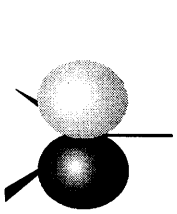
Плоские молекулы BX_3 и AlX_3 имеют незавершенные электронные октеты и вакантные p-орбитали, расположенные перпендикулярно плоскости молекулы (**21**), и могут принять свободную пару основания Льюиса:



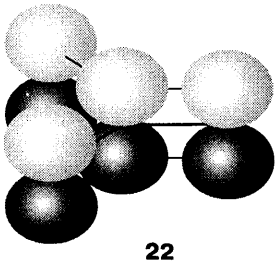
При образовании комплекса молекула кислоты становится пирамидальной и связи B–X отклоняются от своих новых соседей.

а) Галогениды бора

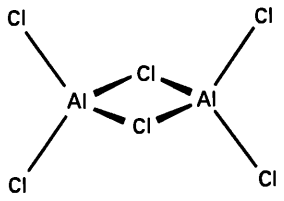
Термодинамическая устойчивость комплексов $:N(CH_3)_3$ с BX_3 меняется в следующем порядке: $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Этот порядок противоположен тому, что можно ожидать при сравнении электроотрицательностей галогенов: с этой точки зрения самую сильную связь с основанием должен был бы образовывать BF_3, так как наиболее электроотрицательный галоген фтор должен в максимальной степени увеличивать положительный заряд на атоме B. Общепринятое объяснение состоит в том, что атомы галогена в молекуле BX_3 могут образовывать π-связи со свободной $2p$-орбиталью атома B (**22**) и что эти π-связи необходимо разрушить, чтобы освободить орбиталь акцептора для образования комплекса. Маленький атом F образует наиболее прочные π-связи с $2p$-орбиталью:



21 AlX_3 и BX_3



22



23 Al_2Cl_6

ранее уже обсуждалось, что π-взаимодействие между p-орбиталями наиболее прочное для элементов второго периода в основном из-за их небольшого атомного радиуса, а также из-за значительного перекрывания между их компактными $2p$-орбиталями. Таким образом, чтобы возникла связь N–B, необходимо разрушить самую прочную в случае молекулы BF_3 π-связь.

Трифторид бора широко используется в промышленности в качестве катализатора. Его роль заключается в том, чтобы отнять основания, связанные с атомом углерода, и, следовательно, породить карбокатион:



Трифторид бора представляет собой газ, поэтому обычно используют его раствор в диэтиловом эфире. Процесс растворения также является проявлением свойств кислоты Льюиса, поскольку при растворении образуется комплекс с атомом :O растворителя.

Способность тригалогенидов бора выступать в качестве кислот Льюиса растет в ряду $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$.

б) Галогениды алюминия

В газовой фазе галогениды алюминия представляют собой димеры, например, молекулярная формула хлорида алюминия в виде пара Al_2Cl_6 (**23**). Каждый атом Al играет роль кислоты по отношению к атому Cl, первоначально принадлежащему другому атому Al.

В качестве кислоты Льюиса хлорид алюминия широко используется как катализатор в органических реакциях. Классическими примерами служат реакции алкилирования (присоединения R^+ к ароматическому кольцу) и ацилирования (присоединения RCO^+) Фриделя–Крафтса. Каталитический цикл представлен на рис. 5.9.

Галогениды алюминия в газовой фазе представляют собой димеры; их растворы используют в качестве катализаторов.

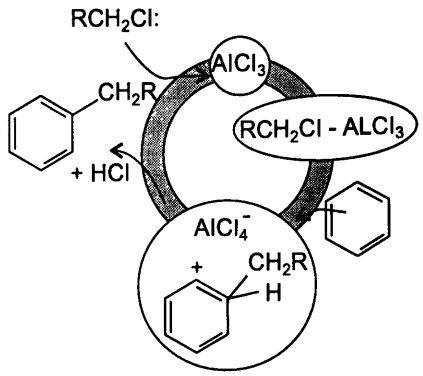


Рис. 5.9. Каталитический цикл, показывающий роль хлорида алюминия в реакции алкилирования Фриделя–Крафтса.

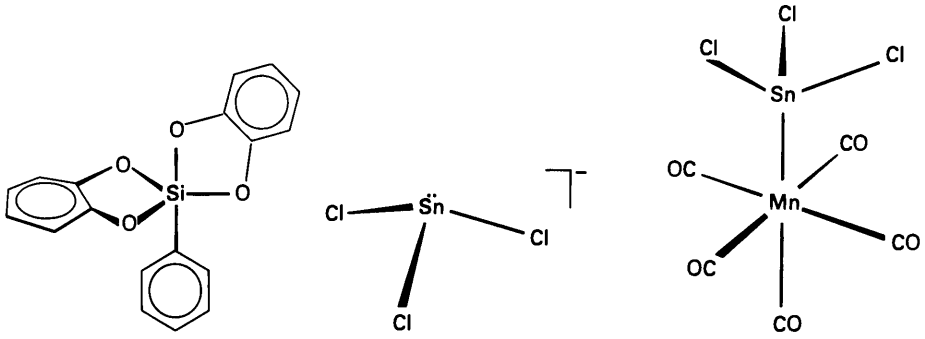
в) Комплексы кремния и олова

В отличие от углерода, атом Si может расширить свою валентную оболочку (или просто он является достаточно большим по размеру) и стать гипервалентным:



Подобным образом может вступать в реакции и германий. Поскольку при участии протона основание Льюиса F^- может оторвать O^{2-} от Si, плавиковая кислота оказывает коррозийное действие на стекло (SiO_2). Закономерность в изменении кислотности для SiX_4 следующая: $SiI_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$. Она коррелирует с возрастанием от I к F способности атомов галогена оттягивать электроны. Данная закономерность противоположна той, что наблюдается для BX_3.

Координационное число атома Si может быть выше 4; так, в ионе $[SiF_6]^{2-}$ КЧ равно 6. Возможно и координационное окружение в виде тригональной бипирамиды с КЧ 5 (**24**).



24 $[Si(C_6H_5)(C_6H_4O_2)_2]^-$ **25** $[SnCl_3]^-$ **26** $(CO)_5MnSnCl_3$

Хлорид олова(II) может выступать в роли кислоты и основания Льюиса. В качестве кислоты он вступает во взаимодействие с ионом Cl^- с образованием комплекса $[SnCl_3]^-$ (**25**). В этом комплексе сохраняется свободная электронная пара, поэтому более правильно записывать его формулу в виде $:SnCl_3^-$. Он играет роль основания, образуя связи металл–металл, как в комплексе $(CO)_5Mn{-}SnCl_3$ (**26**). В настоящее время соединения, содержащие связи металл–металл, привлекают большое внимание в неорганической химии, подробнее о них сказано в гл. 15.

Галогениды германия и кремния выступают в роли кислот Льюиса, становясь при этом пяти- или шестикоординационными; хлорид олова(II) является как кислотой, так и основанием Льюиса.

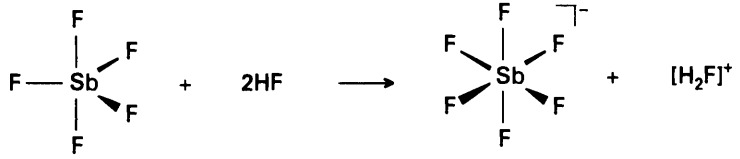
Пример 5.6. ***Предсказание относительной основности соединений.***
Объясните изменение основности по Льюису: а) $(H_3Si)_2O < (H_3C)_2O$;
б) $(H_3Si)_3N < (H_3C)_3N$.

Ответ. Неметаллы третьего и последующих периодов могут расширять свою валентную оболочку путем делокализации свободных пар атомов O или N (**27**). Таким образом, силилэфир и силиламин — более слабые основания Льюиса.

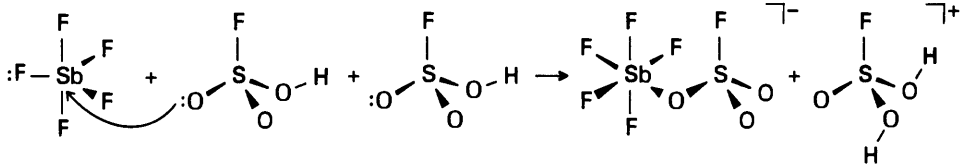
Вопрос 5.6. Принимая во внимание тот факт, что между атомом Si и свободной электронной парой атома N может образовываться π-связь, предскажите, какое различие можно ожидать между структурами $(H_3Si)_3N$ и $(H_3C)_3N$?

5.9. Кислоты элементов групп азота и кислорода

Тяжелые элементы группы азота (группа 15/V) образуют некоторые важные кислоты Льюиса, из которых SbF_5 является одним из наиболее изученных соединений. Эту кислоту Льюиса можно использовать для получения сильнейших кислот Брёнстеда, например:

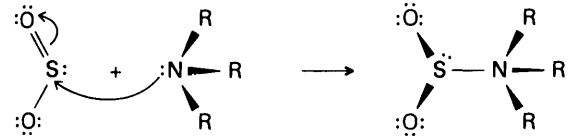


Сверхкислота — это смесь, которая может протонировать практически любые органические соединения. Одну из них можно получить при растворении SbF_5 в смеси HSO_3F и SO_3. Простейшая из протекающих в смеси реакций следующая:

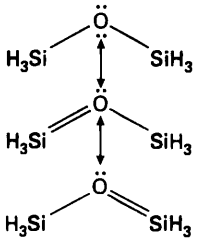


Дважды протонированный фторсульфат выступает как очень сильная кислота Брёнстеда.

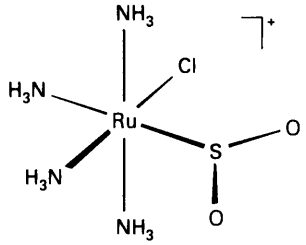
Диоксид серы является как основанием, так и кислотой Льюиса. Иллюстрацией его кислотности по Льюису служит образование комплекса с основанием Льюиса триэтиламином:



Играя роль основания Льюиса, молекула SO_2 предоставляет свободную пару атома S или O кислоте Льюиса. Атом O диоксида серы является донором



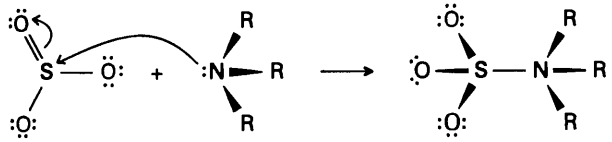
27



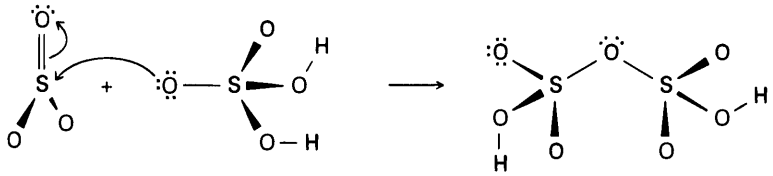
28 $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]^+$

электронной пары, когда в роли кислоты выступает SbF_5. Но если в качестве кислоты выступает Ru(II), донорным атомом выступает S (**28**)[1].

Триоксид серы — сильная кислота Льюиса и очень слабое (донор — атом O) основание Льюиса. Его кислотные свойства иллюстрирует следующая реакция:



Классическое проявление кислотности SO_3 — сильно экзотермическая реакция с водой с образованием серной кислоты. В результате возникает необходимость отвода больших количеств теплоты от реактора, используемого для промышленного производства кислоты. Данная задача решается с помощью двухстадийного процесса, в котором используется другой аспект льюисовской кислотности триоксида серы. Перед разбавлением водой триоксид серы растворяют в серной кислоте с образованием смеси, известной как *олеум*. Эта реакция в действительности является примером образования комплекса кислота–основание Льюиса:



Полученный $H_2S_2O_7$ можно гидролизовать по менее экзотермичной реакции:

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

Оксиды и галогениды тяжелых элементов группы V/15 действуют как кислоты Льюиса; диоксид и триоксид серы действуют как кислоты и слабые основания Льюиса.

[1] В разд. 5.12 показано, что подобное предпочтение служит иллюстрацией концепции жестких и мягких кислот и оснований.

5.10. Молекулы галогенов как кислоты Льюиса

Кислотность по Льюису очень интересно и тонко проявляется в случае молекул Br_2 и I_2. Иод имеет фиолетовую окраску в твердом виде и в газовой фазе, а также в недонорных растворителях, таких как трихлорметан. В воде, пропаноле или этаноле, которые являются основаниями Льюиса, иод приобретает коричневую окраску. Видимая, УФ и ИК спектроскопия раствора иода в трихлорметане в присутствии донора, подобного $(CH_3)_2CO$, убедительно доказывают образование комплекса состава 1 : 1. Изменение окраски объясняется сильным оптическим поглощением комплекса иод–растворитель (который образуется при взаимодействии свободной электронной пары донорного атома O и низколежащей σ^*-орбитали молекулы галогена).

Сильное поглощение в видимой области спектров Br_2 и I_2 возникает в результате переходов электронов на низколежащие незаполненные орбитали. Следовательно, цвет этих веществ позволяет предположить, что свободные орбитали расположены достаточно низко по энергии, чтобы служить в качестве акцепторных орбиталей в процессе образования комплекса кислота–основание Льюиса[1].

Взаимодействие между молекулой Br_2 и карбонильной группой пропанона показано на рис. 5.10. На рисунке также показан электронный переход, ответственный за возникновение новой полосы поглощения при образовании комплекса. Переход электрона происходит с орбитали, главным образом принадлежащей основанию (кетону) и представляющей собой свободную электронную пару его атома O. Орбиталь, на которую происходит переход, представляет собой в основном НСМО кислоты (молекулы галогена). Таким образом, в первом приближении при электронном переходе происходит перенос электрона от основания к кислоте, и, следовательно, такой переход называют **переходом с переносом заряда**.

Трииодид-ион I_3^- представляет собой пример комплекса между кислотой (I_2) и основанием (I^-). Образование этого комплекса используют для перевода иода в водорастворимое состояние, чтобы использовать его в качестве титранта:

$$I_2(\text{тв.}) + I^-(\text{aq}) \rightarrow I_3^-(\text{aq}) \qquad K = 725$$

Трииодид-ион является примером большого класса полигалогенид-ионов (разд. 12.5).

Молекулы брома и иода выступают в качестве слабых кислот Льюиса.

[1] Одно время для обозначения таких комплексов использовались термины «комплекс донор–акцептор» и «комплекс с переносом заряда». Однако различие между этими комплексами и более привычными для нас комплексами кислота–основание Льюиса условное, и в настоящее время в литературе эти термины используются практически взаимозаменяемо.

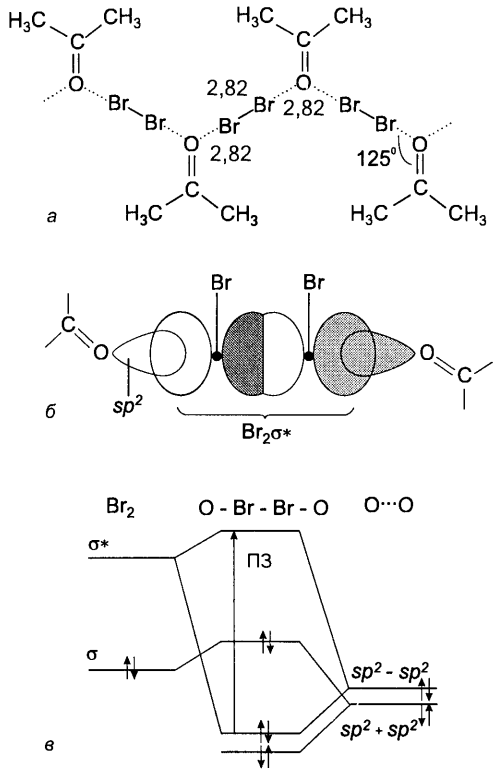


Рис. 5.10. Структура $(CH_3)_2COBr_2$ по данным рентгеноструктурного анализа (*а*) и перекрывание орбиталей, происходящее при образовании комплекса (*б*). Часть диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей, показывающая взаимодействие σ- и σ^*-орбиталей молекулы Br_2 с соответствующими симметризованными комбинациями sp^2-орбиталей двух атомов O (*в*). Полоса поглощения в ближней УФ области, отвечающая переносу с переносом заряда, обозначена ПЗ.

КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА

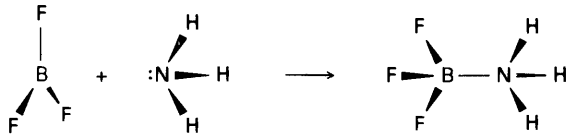
Между кислотами и основаниями Льюиса протекает множество характерных реакций. Здесь представлен обзор этих реакций, затем показано, как охарактеризовать силу кислот и оснований Льюиса.

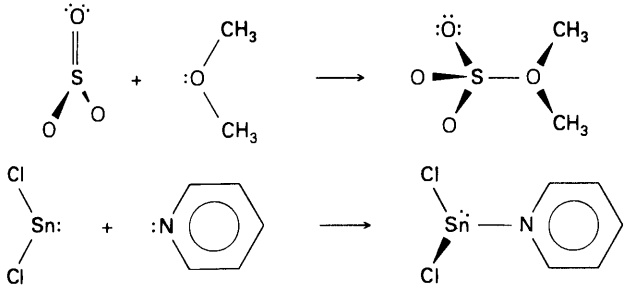
5.11. Основные типы реакций

Простейшей реакцией между кислотой и основанием Льюиса в газовой фазе или некоординирующем растворителе является **образование комплекса**:

$$A + :B \rightarrow A{-}B$$

Ниже приведено три примера:





Все три реакции включают кислоты и основания Льюиса, одинаково устойчивые как в газовой фазе, так и в растворителях, которые не образуют с ними комплексы. Следовательно, экспериментально можно изучать отдельные частицы (так же как и комплексы).

На рис. 5.11 показано взаимодействие орбиталей, ответственных за образование связи в комплексах Льюиса. Экзотермический характер реакций образования комплекса объясняется тем, что новая связывающая орбиталь занята двумя электронами, поставляемыми основанием, тогда как новая разрыхляющая орбиталь остается свободной. В результате при образовании связи происходит снижение общей энергии системы.

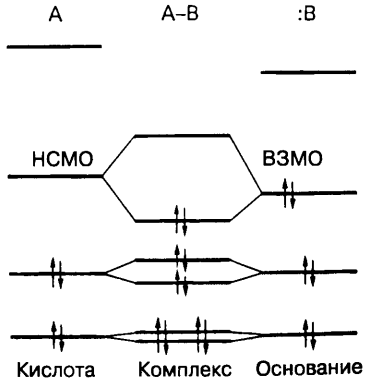


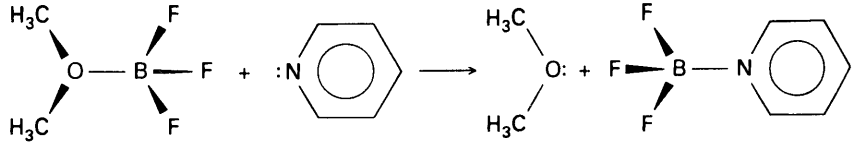
Рис. 5.11. Взаимодействие между граничными орбиталями при образовании комплекса между кислотой Льюиса A и основанием Льюиса :B, представленное в виде локализованных молекулярных орбиталей.

а) Реакции замещения

Реакция **замещения** одного основания Льюиса другим представляет собой реакцию следующего типа:

$$B{-}A + :B' \rightarrow B: + A{-}B'$$

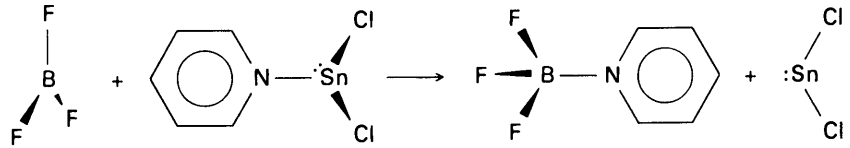
Например:



Все реакции переноса протона по Брёнстеду принадлежат к этому типу, например:

$$HS^-(aq) + H_2O(ж.) \rightarrow S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

В этой реакции основание Льюиса H_2O замещает основание Льюиса S^{2-} в его комплексе с кислотой H^+. Замещение одной кислоты на другую также возможно, например:



В случае комплексов *d*-металлов реакции замещения приводят к замене одного лиганда другим (разд. 7.8).

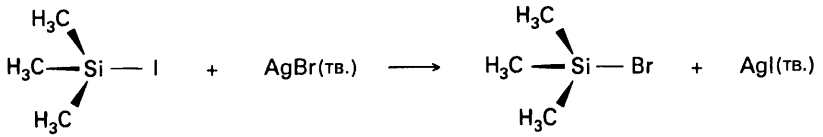
В реакциях замещения кислота или основание вытесняет из комплекса Льюиса другую кислоту или основание.

б) Реакции обмена

Реакция **обмена**, или реакция двойного замещения, представляет собой обмен партнеров:

$$A{-}B + A'{-}B' \rightarrow A{-}B' + A'{-}B$$

Замещению основания :B основанием :B′ способствует взаимодействие :B с кислотой A′. Примером служит реакция



В этой реакции основание Br^- замещает I^- и этому замещению способствует образование ионной решетки, включающей кислоту Ag^+.

Реакция обмена — это реакция замещения, которой содействует образование другого комплекса.

5.12. Жесткие и мягкие кислоты и основания

Протон (H^+) был ключевым акцептором электронной пары при обсуждении силы кислот и оснований Брёнстеда. При рассмотрении кислот и оснований Льюиса нужно учитывать огромное количество акцепторов, и, следовательно, на взаимодействие между электронной парой донора и акцептором может оказывать влияние большее число факторов.

а) Классификация кислот и оснований

При рассмотрении взаимодействий между кислотами и основаниями Льюиса, содержащими элементы из различных частей периодической системы, оказалось полезно разделить их на два основных класса. Классификация соединений на «мягкие» и «жесткие» кислоты и основания была введена Р. Г. Пирсоном. Эти понятия являются обобщением и в большой степени просто переименованием двух различных по поведению типов веществ, которые изначально были названы Арландом, Чаттом и Дэвисом просто «класс *a*» и «класс *б*» соответственно.

Соединение относят к тому или иному классу экспериментальным путем, измеряя константы равновесия K_f образования комплексов с галогенид-ионами в качестве лигандов:

- Порядок изменения устойчивости комплексов для жестких кислот: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
- Порядок изменения устойчивости комплексов для мягких кислот: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

На рис. 5.12 показаны закономерности в изменении K_f образования различных комплексов с галогенид-ионами в качестве оснований. Константы равновесия с участием Hg^{2+} в качестве кислоты резко возрастают при переходе от F^- к I^-, свидетельствуя о том, что Hg^{2+} — мягкая кислота. Подобная же тенденция, но не столь резко выраженная, наблюдается для Pb^{2+}, поэтому данный ион находится на границе между мягкими и жесткими кислотами со стороны мягких кислот. В случае Zn^{2+} наблюдается обратная закономерность, т. е. ион расположен на границе между мягкими и жесткими кислотами со стороны жестких кислот. Отрицательный наклон кривой для Al^{3+} указывает на то, что это жесткая кислота.

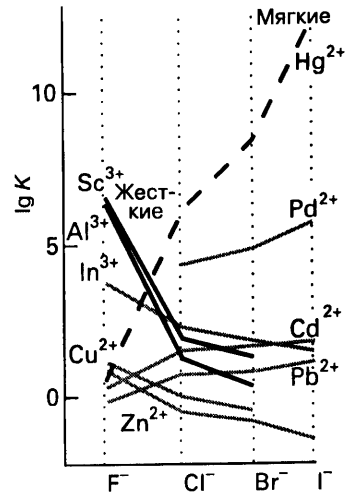


Рис. 5.12. Закономерности в изменении констант устойчивости комплексов и подразделение катионов на жесткие, пограничные и мягкие. Пограничным ионам соответствуют серые линии, эти ионы могут располагаться на границе как со стороны мягких, так и жестких кислот. Диаграмма взята из книги [*Burgess J.*, Metal ions in solution, Ellis Horwood, Chichester, 1988]; из диаграммы видно, что степень мягкости и жесткости бывает разной.

Таблица 5.3. Классификация кислот и оснований Льюиса[a)]

Жесткие	*Пограничные*	*Мягкие*
Кислоты H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, SO_3, BF_3	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, SO_2, BBr_3	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+} Hg^{2+}, BH_3
Основания F^-, OH^-, H_2O, NH_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-	$\underline{N}O_2^-$, SO_3^{2-}, Br^-, N_3^-, N_2, C_6H_5N, $SC\underline{N}^-$	H^-, R^-, $\underline{C}N^-$, $\underline{C}O$, I^-, $\underline{S}CN^-$, R_3P, C_6H_6, R_2S

[a)] Подчеркнут элемент, который участвует в кислотно-основном взаимодействии.

В случае Al^{3+} прочность связи возрастает с ростом электростатического параметра аниона $\xi = z^2/r$, что находится в соответствии с ионной моделью связи. Для Hg^{2+} сила связи возрастает с ростом поляризуемости аниона. Эти две закономерности означают, что жесткие кислоты образуют комплексы, в которых преобладает чисто ионное (электростатическое) взаимодействие, а мягкие кислоты образуют комплексы, в которых связи носят преимущественно ковалентный характер.

Подобную классификацию можно применить и для нейтральных молекулярных кислот и оснований. Например, кислота Льюиса фенол образует более устойчивые комплексы с $(C_2H_5)_2O$:, а не с $(C_2H_5)_2S$:. Это поведение аналогично предпочтению ионом Al^{3+} иона F^-, а не Cl^-. Кислота Льюиса I_2, наоборот, образует более устойчивый комплекс с $(C_2H_5)_2S$:. Можно сделать вывод, что фенол — жесткая кислота, а I_2 — мягкая.

В общем случае, кислоты подразделяют на мягкие и жесткие в соответствии с термодинамической устойчивостью образуемых ими комплексов, как это было сделано выше для галогенидных комплексов. Для комплексов с другими частицами правила следующие:

- Устойчивость комплексов для жестких кислот: $R_3P \ll R_3N$, $R_2S \ll R_2O$.
- Устойчивость комплексов для мягких кислот: $R_2O \ll R_2S$, $R_3N \ll R_3P$.

Из определения жесткости следует:

- Жесткие кислоты склонны к образованию связи с жесткими основаниями.
- Мягкие кислоты склонны к образованию связи с мягкими основаниями.

Анализ поведения частиц в соответствии с изложенными выше правилами приводит к классификации, приведенной в табл. 5.3.

Кислоты и основания подразделяются на жесткие и мягкие в соответствии с экспериментально определенным порядком изменения устойчивости образуемых ими комплексов. Жесткие кислоты склонны к образованию связи с жесткими основаниями, мягкие кислоты склонны к образованию связи с мягкими основаниями.

б) Интерпретация понятия «жесткость»

Образование связи между жесткими кислотами и основаниями можно приблизительно описать на основе ионного или диполь-дипольного взаимодействия. Мягкие кислоты и основания более поляризуемы, чем жесткие, и для них кислотно-основное взаимодействие имеет более выраженный ковалентный характер.

Хотя тип образующейся связи является основной причиной различия между двумя классами кислот и оснований, нельзя забывать, что существуют и другие вклады в энергию Гиббса образования комплекса и, следовательно, в константу равновесия. Среди этих вкладов:

1. Перегруппировка заместителей кислот и оснований, которая может быть необходима для образования комплекса.
2. Стерическое отталкивание между заместителями в кислотах и основаниях.
3. Конкуренция с растворителем при реакциях в растворе.

Далее в этой главе будет показано, что перечисленные дополнительные вклады могут заметно влиять на результат реакции.

Взаимодействие между жесткими кислотами и основаниями имеет в основном электростатический характер; взаимодействие между мягкими кислотами и основаниями носит преимущественно ковалентный характер.

в) Химические следствия «жесткости»

Применение концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) помогает многое объяснить в неорганической химии. Например, она полезна при выборе условий синтеза и помогает предсказать направление протекания реакций. Опираясь на нее, можно объяснить результат реакции обмена. Однако, используя концепцию ЖМКО, необходимо внимательно относиться и к другим факторам, которые могут влиять на результат реакций. Это более глубокое понимание природы химических реакций рассматривается в последующих главах книги. В этом разделе обсуждается несколько наиболее ярких примеров.

Подразделение молекул и ионов на жесткие и мягкие кислоты и основания помогает прояснить распределение элементов на Земле. Стремление мягких кислот образовывать связи с мягкими основаниями, а жестких кислот — с жесткими основаниями объясняет некоторые аспекты классификации элементов на четыре типа по Гольдшмидту (эта схема широко используется в геохимии). Два класса образуют **литофильные** и **халькофильные** элементы. К литофильным относят элементы, преимущественно сосредоточенные в земной коре (литосфере) в виде силикатных минералов (литий, магний, титан, алюминий и хром в виде катионов). Эти катионы жесткие, и их находят в виде соединений, содержащих жесткое основание O^{2-}. С другой стороны, халькофильные элементы часто находят в сульфидных (а также селенидных и теллуридных) минералах. К ним относят кадмий, свинец, мышьяк и висмут. Эти элементы (в виде катионов) — мягкие, и их находят в соединениях, содержащих мягкие

основания S^{2-} (или Se^{2-} и Te^{2-}). Катион цинка располагается на границе жестких катионов, но он более мягкий, чем Al^{3+} и Cr^{3+}, поэтому цинк в природе часто встречается в виде сульфидов.

Пример 5.7. ***Объяснение классификации элементов по Гольдшмидту.***
Распространенными минералами никеля и меди являются сульфиды. Наоборот, алюминий получают из оксида, а кальций — из карбоната. Можно ли объяснить эти факты на основе концепции жесткости?

Ответ. Из табл. 5.3 известно, что O^{2-} и CO_3^{2-} — жесткие основания, а S^{2-} — мягкое основание. Из таблицы также видно, что катионы Ni^{2+} и Cu^{2+} значительно более мягкие кислоты, чем Al^{3+} и Ca^{2+}. Следовательно, правила образования устойчивых соединений между жесткими кислотами и жесткими основаниями, а также мягкими кислотами и мягкими основаниями объясняют наблюдаемые закономерности.

Вопрос 5.7. Какие из следующих металлов можно встретить в алюмосиликатных минералах, а какие в сульфидных: кадмий, рубидий, хром, свинец, стронций и палладий?

Подобные рассуждения помогают объяснить многие твердофазные реакции, а также реакции в расплавах солей. Такие реакции часто включают перенос аниона-основания (обычно O^{2-}, S^{2-} или Cl^-) от одного катионного центра к другому (или от одной кислоты к другой). Например, реакцию между CaO и SiO_2 с образованием кальциевой соли полианиона $[SiO_3^{2-}]_n$ можно рассматривать как перенос основания O^{2-} от слабой кислоты Ca^{2+} к более сильной кислоте «Si^{4+}». По этой реакции образуются шлаки, она используется для удаления силикатов из расплавов железа при восстановлении железной руды в доменной печи. Флотация шлака на поверхности расплава железа в миниатюре представляет собой разделение Земли на ядро/мантию/кору. Подобные твердофазные реакции, а также реакции в расплавах солей протекают в процессе образования стекла и керамики. В этих реакциях происходит перенос основного иона O^{2-} от оксидов или гидроксидов щелочных металлов к кислотному силикат-иону.

Многоатомные анионы могут содержать донорные атомы различной жесткости. Например, ион SCN^-, представляющий собой основание, содержит как жесткий атом N, так и мягкий атом S. Ион образует связь с жестким атомом Si через атом N. Однако с мягкой кислотой (например, ионом металла в низшей степени окисления) ион образует связь через атом S. Платина(II) образует связь Pt–SCN в комплексе $[Pt(SCN)_4]^{2-}$.

Взаимодействия жесткая кислота — жесткое основание, мягкая кислота — мягкое основание помогают объяснить образование комплексов. Однако необходимо рассматривать и другие факторы, которые могут влиять на образование связи.

5.13. Термодинамические параметры кислотности

Важной альтернативой концепции ЖМКО является подход, в котором электронные и структурные перегруппировки, а также стерические эффекты све-

Таблица 5.4. Параметры Драго— Вейленда для некоторых кислот и оснований[a)]

	E	C		E	C
Кислоты			*Основания*		
Пентахлорид сурьмы	15,1	10,5	Ацетон	2,02	4,67
Трифторид бора	20,2	3,31	Аммиак	2,78	7,08
Иод	2,05	2,05	Бензол	0,57	1,21
Монохлорид иода	10,4	1,70	Диметилсульфид	0,70	15,26
Фенол	8,86	0,90	Диметилсульфоксид	2,76	5,83
Диоксид серы	1,88	1,65	Метиламин	2,66	12,00
Трихлорметан	6,18	0,32	1,4-Диоксан	2,23	4,87
Триметилбор	12,6	3,48	Пиридин	2,39	13,10
			Триметилфосфин	17,2	13,40

[a)] Обычно параметры E и C приводят в таких единицах, чтобы ΔH получалась в ккал/моль. Здесь оба параметра умножены на $\sqrt{4{,}184}$, чтобы перевести ΔH в кДж/моль.

дены в небольшой набор параметров. Основной пример такого подхода — использование стандартных энтальпий образования комплексов:

$$A(г.) + :B(г.) \rightarrow A{-}B(г.) \qquad \Delta_r H^\circ(A{-}B),\ кДж/моль$$

Было найдено, что значения $\Delta_r H^\circ$ реакций подобного типа можно описать **уравнением Драго— Вейленда**:

$$-\Delta_r H^\circ(A{-}B) = E_A E_B + C_A C_B \qquad (12)$$

Параметры E и C были введены для описания чисто электростатического и ковалентного факторов соответственно. Но в действительности они должны включать также и другие факторы, кроме сольватации. В табл. 5.4 перечислены соединения, для которых параметры удовлетворяют уравнению с погрешностью менее ±3 кДж/моль. В оригинальных работах описывается намного больше подобных соединений[1)].

Уравнение Драго— Вейленда очень полезно и успешно применяется на практике. С его помощью рассчитаны энтальпии образования более 1500 комплексов, далее полученные значения энтальпий можно объединять для расчета энтальпий реакций замещения и обмена. Более того, уравнение применимо для реакций между кислотами и основаниями в неполярных некоординирующих растворителях, а также для реакций в газовой фазе. Основное ограничение связано с тем, что оно применимо только к соединениям, которые удобно изучать в газовой фазе или в некоординирующем растворителе. Следовательно, в основном оно ограничено нейтральными молекулами.

[1)] Хорошим источником данных по параметрам E и C является [*Drago R. S., Wong N., Bilgrien C., Vogel C.*, Inorg. Chem., **26**, 9 (1987)]. Более подробно эти концепции рассмотрены в [*Drago R. S.*, Applications of electrostatic-covalent models in chemistry. Surfside Scientific Publications, Gainesville, 1996].

Стандартные энтальпии образования комплексов можно описать при помощи параметров E и C уравнения Драго—Вейленда. Параметры отчасти отражают ионную и ковалентную составляющие связи в комплексе.

5.14. Растворители как кислоты и основания

Большинство растворителей являются или акцепторами, или донорами электронной пары и, следовательно, представляют собой или кислоты, или основания Льюиса. Химические следствия кислотности и основности растворителя значительны, так как они помогают объяснить различия в реакциях в водной и неводной средах (см. дополнение 5.1). Следовательно, при растворении вещества в растворителе часто протекает реакция замещения, а последующие реакции в растворе также обычно представляют собой реакции замещения или обмена. Например, при растворении пентафторида сурьмы в трифториде брома протекает следующая реакция замещения:

$$SbF_5 + BrF_3(ж.) \rightarrow [BrF_2]^+ + [SbF_6]^-$$

В этой реакции сильная кислота Льюиса SbF_5 отнимает ион F^- от молекулы BrF_3. Более знакомым примером является роль растворителя в реакциях по теории Брёнстеда. В этой теории кислота $[H^+]$ всегда рассматривается в виде комплекса с растворителем, т. е. в виде иона H_3O^+, если в качестве растворителя выступает вода. Реакция в растворе сводится к переносу кислоты, т. е. протона, от молекулы растворителя, играющего роль основания, к другому основанию. Среди обычных растворителей только насыщенные углеводороды не обладают заметными кислотными свойствами по Льюису.

а) Растворители со свойствами оснований

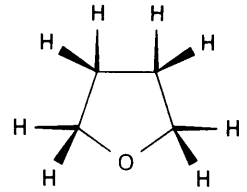
Растворители, проявляющие основные свойства по Льюису, встречаются часто. Большинство из хорошо известных полярных растворителей, включая воду, спирты, эфиры, амины, диметилсульфоксид (ДМСО $(CH_3)_2SO$), диметилформамид (ДМФА $(CH_3)_2NCHO$) и ацетонитрил (CH_3CN), относятся к жестким основаниям Льюиса. Диметилсульфоксид — это интересный пример растворителя, являющегося одновременно жестким (если донор — атом O) и мягким (если донор — атом S). Реакции между кислотами и основаниями в этих растворителях представляют собой в основном реакции замещения:



Растворители, проявляющие свойства оснований, очень распространены; они могут образовывать комплексы с растворенным веществом и принимать участие в реакциях замещения.

Дополнение 5.1. ***Некоторые важные неводные растворители***

Тетрагидрофуран (ТГФ (**Д1**)), циклический неполярный эфир, кипящий при 66°C, служит хорошим примером полезного при синтезах безводного растворителя. Он в слабой степени проявляет свойства жесткого основания, его можно легко осушить, а также удалить растворенный кислород путем перегонки в присутствии стружек натрия в атмосфере азота. После использования в синтезе (включая синтез чувствительных к воздуху веществ) его легко удалить из реакционной смеси нагреванием при пониженном давлении. По этим причинам он является одним из наиболее широко используемых растворителей для синтеза металлорганических соединений. Основность по Льюису атома O иногда важна, так как он может координировать катионы. Например, синтез замещенных карбонилов металлов $[M(CO)_5L]$ (L = фосфин, амин и т. д.) можно довести до конца фотолизом соединений $[M(CO)_6]$ в ТГФ с образованием $[M(CO)_5(ТГФ)]$ и моноксида углерода. Затем этот интермедиат вводят в реакцию с лигандом L. Другие часто используемые в неорганическом синтезе полярные апротонные растворители включают метилцианид CH_3CN и диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$ (ДМСО).



Д1 Тетрагидрофуран

Аммиак — сильное жесткое основание. Это свойство очень важно для его способности координировать кислоты d-металлов и протоны. Необходимо помнить, что, хотя аммиак обычно рассматривают как основание, его собственные протоны могут быть центрами кислотности по Льюису благодаря их способности участвовать в образовании водородных связей. Жидкий аммиак (т. кип. −33°C) применяют в качестве растворителя при использовании сосудов Дьюара. Несмотря на низкую (по сравнению с водой) относительную диэлектрическую проницаемость жидкого аммиака ($\varepsilon = 22$), многие соли катионов щелочных металлов с большими анионами достаточно хорошо растворимы в нем.

Одна из наиболее примечательных реакций в жидком аммиаке — растворение щелочных металлов. Эти растворы являются сильными восстановителями. Спектры электронного парамагнитного резонанса показали, что в них присутствуют неспаренные электроны. Характерная синяя окраска таких растворов возникает благодаря широкой полосе поглощения в ближней ИК области с максимумом около 1500 нм. При растворении в аммиаке металл ионизируется с образованием «сольватированных электронов»:

$$Na(тв.) + NH_3(ж.) \rightarrow Na^+(sol) + e^-(sol)$$

Синие растворы устойчивы в течение длительного времени при низких температурах, но медленно разлагаются с образованием водорода и амида натрия

$NaNH_2$. Использование синих растворов для получения соединений, называемых «электридами», обсуждается в разд. 9.5.

Жидкий фтористый водород (т. кип. 19,5°C) — кислотный растворитель со значительной кислотной силой по Брёнстеду и сравнимый с водой по относительной диэлектрической проницаемости, хорошо растворяет ионные соединения. Однако он чрезвычайно реакционноспособен и ядовит, что создает существенные проблемы при обращении с ним; кроме того, он способен разъедать стекло. На практике его обычно хранят в сосудах из политетрафторэтилена и полихлортрифторэтилена.

Несмотря на то что сопряженным с HF основанием формально считается F^-, способность молекул HF образовывать сильные водородные связи с ионами F^- означает, что сопряженным основанием лучше называть бифторид-ион FHF^-. Многие фториды растворимы во фтористом водороде благодаря образованию этого иона, например:

$$LiF(тв.) + HF(ж.) \rightarrow Li^+(sol) + [FHF]^-(sol)$$

Поскольку HF проявляет кислотные свойства, протонирование растворимого вещества, как правило, сопровождается образованием бифторид-иона:

$$CH_3OH(ж.) + 2HF(ж.) \rightarrow [CH_3OH_2]^+(sol) + [FHF]^-(sol)$$

$$CH_3COOH(ж.) + 2HF(ж.) \rightarrow [CH_3C(OH)_2]^+(sol) + [FHF]^-(sol)$$

Вторая реакция поразительна, так как уксусная кислота выступает в ней в качестве основания.

Рекомендуемая литература

Jolly W. L., The synthesis and characterization of inorganic compounds. Waveland Press, Prospect Heights, 1991. (Есть перевод: Синтезы неорганических соединений/ Под ред. У. Джолли. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т.1 — 1966, т.2 — 1967, т.3 — 1970.)

The chemistry of nonaqueous solvents, ed. J. J. Lagowski, Vols 1–5. Academic Press, New York, 1966–1978.

Пример 5.8. ***Объяснение свойств с помощью понятия основности растворителя по Льюису.***

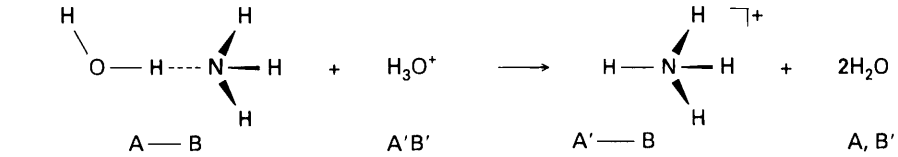
Перхлорат серебра $AgClO_4$ существенно лучше растворим в бензоле, чем в алканах. Объясните этот факт с точки зрения кислотно-основных свойств растворителей по Льюису.

Ответ. Бензол, являющийся мягким основанием, может образовать комплекс с мягкой кислотой катионом Ag^+ (см. схему **19**), причем в этом взаимодействии участвуют π-электроны бензола и свободные орбитали Ag^+. Частица $[Ag{-}C_6H_6]^+$ — комплекс кислоты Ag^+ с π-электронами слабого основания бензола.

Вопрос 5.8. Трифторид бора BF_3 — жесткая кислота, часто используемая в лаборатории в виде раствора в диэтиловом эфире $(C_2H_5)_2O$, представляющем собой жесткое основание. Нарисуйте структуру комплекса, образующегося при растворении BF_3(г.) в $(C_2H_5)_2O$(ж.)

б) Кислотные и нейтральные растворители

Водородные связи можно рассматривать как пример образования комплекса. «Реакция» протекает между A–H (кислота Льюиса) и :B (основание Льюиса) и приводит к комплексу, обычно обозначаемому как A–H···B. Таким образом, можно считать, что многие вещества, образующие водородные связи с растворителем, растворяются благодаря образованию комплекса. Следовательно, при переносе протона происходит замещение молекулы кислотного растворителя:



Жидкий SO_2 представляет собой хороший мягкий кислотный растворитель для мягкого основания бензола. Ненасыщенные углеводороды могут выступать в качестве кислот или оснований, используя свои π- или π^*-орбитали в качестве граничных орбиталей. В алканах с электроотрицательными заместителями (галогеналканы, например $CHCl_3$) атом водорода проявляет заметные кислотные свойства.

Водородная связь является примером образования комплекса Льюиса. Другие растворители также могут проявлять кислотность по Льюису.

в) Параметры растворителя

Количественной мерой основности растворителя является энтальпия реакции образования комплекса между растворителем и эталонной кислотой. В. Гутман выбрал в качестве эталона раствор сильной кислоты Льюиса SbF_5 в 1,2-дихлорэтане. Соответствующая реакция

$$SbCl_5 + :B \rightarrow Cl_5Sb{-}B \qquad \Delta_r H^\circ$$

Отрицательную величину $\Delta_r H^\circ$, выраженную в ккал/моль (килокалории используются исторически) называют **донорным числом** растворителя. Некоторые характерные величины представлены в табл. 5.5: чем выше донорное число, тем более сильное основание по Льюису.

Был введен также соответствующий параметр — **акцепторное число** — для оценки кислотности растворителя. В этом случае в качестве эталона используется триэтилфосфиноксид $(C_2H_5)_3PO$, а в качестве измеряемого параметра — химический сдвиг ядра ^{31}P в спектрах ЯМР данного основания в исследуемом растворителе. За ноль шкалы принято считать химический сдвиг в гексане, а значение 100 присвоено $SbCl_5$. На основании такого произвольного выбора получаются числа, близкие по величине донорным числам растворителя (табл. 5.5). Как и в случае донорных чисел, чем выше акцепторное число, тем сильнее кислота Льюиса.

Донорные и акцепторные числа иногда используются для характеристики силы оснований и кислот соответственно. Чем выше донорное или акцепторное число, тем сильнее основание или кислота.

Таблица 5.5. Донорные и акцепторные числа (ДЧ и АЧ) и относительные диэлектрические проницаемости (диэлектрические постоянные ε) при 25°C

Растворитель	*ДЧ*	*АЧ*	ε
Уксусная кислота		52,9	6,2
Ацетон	17,0	12,5	20,7
Бензол	0,1	8,2	2,3
Четыреххлористый углерод		8,6	2,2
Диэтиловый эфир	19,2	3,9	4,3
Диметилсульфоксид	29,8	19,3	45
Этанол	19,0	37,1	24,3
Пиридин	33,1	14,2	12,3
Тетрагидрофуран	20,0	8,0	7,3
Вода	18	54,8	81,7

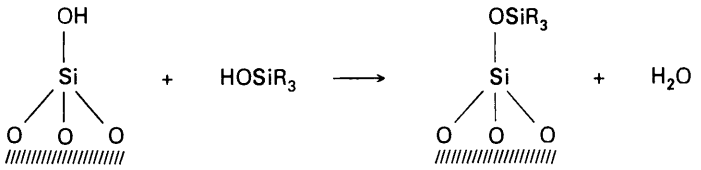
Gutmann V., Coordination chemistry in nonaqueous solutions. Springer-Verlag, Berlin, 1968.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

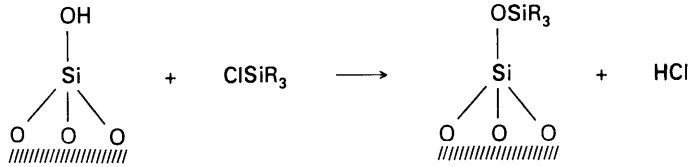
Некоторые важные реакции с участием неорганических соединений, проявляющих кислотность по Льюису или Брёнстеду, происходят на поверхности твердого тела. Например, **поверхностные кислоты**, представляющие собой твердые вещества с высокой площадью поверхности и содержащие кислотные центры по Льюису, используются в качестве катализаторов в нефтехимическом производстве при конверсии углеводородов. Многие материалы, играющие важную роль в химии почв и природных вод, также содержат на поверхности кислотные группы по Брёнстеду и Льюису[1)].

Образование кислотных центров по Льюису на поверхности кремнезема затруднено, так как OH-группы прочно связаны с поверхностью производных SiO_2. В результате преобладает кислотность по Брёнстеду. Сама по себе кислотность по Брёнстеду поверхности кремнезема невелика (и сравнима с кислотностью уксусной кислоты). Однако уже было отмечено, что алюмосиликаты проявляют сильную кислотность по Брёнстеду. При удалении OH-групп с поверхности путем нагревания поверхность алюмосиликата начинает обладать сильно выраженной кислотностью по Льюису.

Реакции на поверхности, затрагивающие кислотные центры по Брёнстеду силикагелей, используются для получения тонких слоев различных органических групп. При этом используются реакции модифицирования поверхности, например:



[1)] Интересное мнение содержится в [*Sposito G.*, The surface chemistry of soils. Oxford University Press, 1994].



Таким способом можно модифицировать поверхности силикагелей, чтобы они обладали сродством к определенному классу молекул. Эта процедура существенно расширяет набор неподвижных фаз, которые можно использовать в хроматографии. OH-группы на поверхности стекла можно модифицировать подобным образом, и стеклянная посуда, обработанная таким методом, иногда используется в лаборатории при изучении чувствительных к протонам веществ.

Поверхности многих катализаторов и минералов содержат кислотные центры по Брёнстеду и Льюису.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Bell R. P., The proton in chemistry. Cornell University Press, Ithaca, 1973. Классическое обсуждение кислотности по Брёнстеду с многочисленными примерами из органической химии.

Bates C. F., Jr, Messmer R. E., The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York, 1976. Обзор по кислотным свойствам и полимеризации акваионов.

Burgess J., Ions in solution. Ellis Horwood, Chichester, UK, 1988. Хорошо описано явление сольватации ионов, также затронуты проблемы кислотности и полимеризации.

Stumm W., Morgan J. J., Aquatic chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1996. Классическая работа по химии природных вод.

Фундаментальное обсуждение концепции кислот и оснований Льюиса:

Drago R. S., Matwiyoff N. A., Acids and bases. Heath, Boston, 1968.

Jensen W. B, The Lewis acid-base concepts. Wiley, New York, 1980.

Более специальная литература:

Pearson R. G., In: Survey of progress in chemistry, ed. A. Scott, Vol. 1, Chapter 1. Academic Press, New York, 1969. Изложение классификации на жесткие и мягкие кислоты и основания самим автором терминов.

Gutmann V., Coordination chemistry in nonaqueous solution. Springer-Verlag, Berlin, 1968. Монография, посвященная роли растворителей.

УПРАЖНЕНИЯ

5.1 Изобразите в общих чертах *s*- и *p*-блоки периодической системы и укажите на них элементы, которые образуют а) кислотные оксиды; б) основные оксиды; в) укажите области, для которых характерна амфотерность.

5.2 Определите основания, сопряженные со следующими кислотами: $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$, HSO_4^-, CH_3OH, $H_2PO_4^-$, $Si(OH)_4$, HS^-.

5.3 Определите кислоты, сопряженные с основаниями: C_5H_5N (пиридин), HPO_4^{2-}, O^{2-}, CH_3COOH, $[Co(CO)_4]^-$, CN^-.

5.4 Расставьте в порядке возрастания сродства к протону следующие основания: HS^-, F^-, I^-, NH_2^-.

5.5 Используя рис. 5.2 (принимая во внимание нивелирующий эффект растворителя), определите, какие основания из перечисленных ниже являются а) слишком сильными, чтобы их изучить экспериментальным путем; б) слишком слабыми, чтобы их изучить экспериментальным путем; в) для каких можно непосредственно определить силу основания.
1) CO_3^{2-}, O^{2-}, ClO_4^- и NO_3^- в воде.
2) HSO_4^-, NO_3^-, ClO_4^- в H_2SO_4.

5.6 Величины pK_a водных растворов HOCN, H_2NCN и CH_3CN составляют соответственно 4, 10,5 и 20 (оценка). Объясните наблюдаемую закономерность изменения свойств в CN-производных бинарных кислот и сравните их с H_2O, NH_3 и CH_4. Является ли группа $-CN$ донором или акцептором электронов?

5.7 Значение pK_a для $HAsO_4^{2-}$ составляет 11,6. Согласуется ли данная величина с двумя правилами Полинга?

5.8 Нарисуйте структуру и укажите заряды тетраоксоанионов X = Si, P, S и Cl. Опишите и дайте объяснение закономерности в изменении величин pK_a сопряженных с ними кислот.

5.9 В каждой паре кислот укажите более сильную, ответ поясните: а) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ или $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$; б) $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ или $[Ga(OH_2)_6]^{3+}$; в) $Si(OH)_4$ или $Ge(OH)_4$; г) $HClO_3$ или $HClO_4$; д) H_2CrO_4 или $HMnO_4$; е) H_3PO_4 или H_2SO_4.

5.10 Расположите оксиды Al_2O_3, B_2O_3, BaO, CO_2, Cl_2O_7, SO_3 по порядку, начиная с самого кислотного и кончая наиболее основным оксидом.

5.11 Расположите кислоты HSO_4^-, H_3O^+, H_4SiO_4, CH_3GeH_3, NH_3, HSO_3F в порядке возрастания их силы.

5.12 Ионы Na^+ и Ag^+ имеют сходные радиусы. Какой из акваионов более сильная кислота? Почему?

5.13 Какие из перечисленных элементов: Al, As, Cu, Mo, Si, B, Ti — образуют оксидные полианионы, а какие — оксидные поликатионы?

5.14 Когда пара аквакатионов образует мостик M—O—M с удалением воды, то каково общее правило для изменения заряда, приходящегося на каждый атом M иона?

5.15 Напишите уравнение образования $P_4O_{12}^{4-}$ из PO_4^{3-}. Напишите уравнение димеризации комплекса $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ с образованием $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$.

5.16 Напишите уравнения основных реакций, протекающих при смешении в водном растворе: а) H_3PO_4 и Na_2HPO_4; б) CO_2 и $CaCO_3$.

5.17 Изобразите в общих чертах *p*-блок периодической системы. Определите как можно большее число элементов, которые в одной из степеней окисления могут образовывать кислоты Льюиса, и приведите формулу типичной кислоты Льюиса для каждого из элементов.

5.18 Определите участвующие в каждом из процессов кислоты и основания и охарактеризуйте процесс как образование комплекса или кислотно-основную реакцию замещения. Определите частицы, проявляющие кислотность по Брёнстеду, а также по Льюису.
а) $SO_3 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H^+$
б) $CH_3[B_{12}] + Hg^{2+} \rightarrow [B_{12}]^+ + CH_3Hg^+$
$[B_{12}]$ обозначает кобальтсодержащий макроцикл — витамин B_{12}.
в) $KCl + SnCl_2 \rightarrow K^+ + [SnCl_3]^-$
г) AsF_3(г.) + SbF_5(ж.) $\rightarrow [AsF_2]^+[SbF_6]^-$(тв.)
д) Этанол растворяется в пиридине с образованием не проводящего электрический ток раствора.

5.19 В каждой строке выберите соединение с указанными характеристиками и обоснуйте свой выбор.
а) Сильнейшая кислота Льюиса:

BF_3	BCl_3	BBr_3
$BeCl_2$	BCl_3	
$B(Bu)_3$	$B(^tBu)_3$	

б) Более сильное основание по отношению к $B(CH_3)_3$:

Me_3N	Et_3N
2-$CH_3C_5H_4N$	4-$CH_3C_5H_4N$

5.20 Используя концепцию ЖМКО, предскажите, для какой из следующих реакций константа равновесия больше 1? Считайте, если не указано особо, что реакции протекают в газовой фазе или в растворе углеводородов и температура равна 25°C.
а) $R_3PBBr_3 + R_3NBF_3 \rightleftharpoons R_3PBF_3 + R_3NBBr_3$
б) $SO_2 + (C_6H_5)_3PHOC(CH_3)_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3PSO_2 + HOC(CH_3)_3$
в) $CH_3HgI + HCl \rightleftharpoons CH_3HgCl + HI$
г) $[AgCl_2]^-(aq) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-(aq) + 2Cl^-(aq)$

5.21 Молекула $(CH_3)_2N{-}PF_2$ содержит два атома с основными свойствами — P и N. Один из них образует связь с атомом B в комплексе с молекулой BH_3, а другой — с атомом B молекулы BF_3. Определите, какой из донорных атомов как себя ведет и почему?

5.22 Энтальпии реакции триметилбора с NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$ составляют соответственно −58, −74, −81 и −74 кДж/моль. Почему триметиламин выпадает из общей закономерности?

5.23 Используя таблицы величин E и C, обсудите относительную основность для а) ацетона и диметилсульфоксида; б) диметилсульфида и диметилсульфоксида. Объясните возможную неопределенность, возникающую с ДМСО.

5.24 Напишите уравнение взаимодействия между SiO_2 стекла и HF и дайте объяснение реакции с точки зрения теорий кислот и оснований Брёнстеда и Льюиса.

5.25 Влажный сульфид алюминия Al_2S_3 отвратительно пахнет сероводородом. Напишите уравнение соответствующей реакции и обсудите ее с точки зрения концепций кислот и оснований.

5.26 Опишите свойства растворителя, который бы а) способствовал замещению Cl^- на I^- у кислотного центра; б) способствовал большей основности R_3As по сравнению с R_3N; в) способствовал большей кислотности Ag^+ по сравнению с Al^{3+}; г) содействовал реакции $2FeCl_3 + ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2[FeCl_4]^-$. В каждом случае предложите особый, наиболее подходящий растворитель.

5.27 Почему для получения катионов I_2^+ и Se_8^+ используют кислотные растворители (например, SbF_5/HSO_3F), тогда как для стабилизации анионов S_4^{2-} и Pb_9^{4-} необходимы основные растворители?

5.28 В разд. 5.8 описана кислота Льюиса $AlCl_3$, катализирующая ацилирование бензола. Предложите механизм подобной реакции, катализируемой поверхностью металлического алюминия.

5.29 Используя концепцию кислот и оснований, объясните тот факт, что единственным важным минералом ртути является киноварь HgS, тогда как цинк в природе можно обнаружить в сульфидах, силикатах, карбонатах и оксидах.

5.30 Напишите уравнения кислотно-основных реакций по Брёнстеду для процессов растворения следующих веществ в жидком фтористом водороде: а) CH_3CH_2OH; б) NH_3; в) C_6H_5COOH.

5.31 Является ли реакция растворения силикатов в HF кислотно-основной реакцией по Льюису, Брёнстеду или по обеим теориям?

5.32 Катионы M(III) *f*-элементов обнаружены в силикатных минералах, т. е. являются литофильными. Что следует из этого с точки зрения их жесткости?

5.33 Рассмотрите реакцию образования метасиликатов из карбонатов:

$$n\mathrm{CaCO_3(тв.)} + n\mathrm{SiO_2(тв.)} \rightarrow [\mathrm{CaSiO_3}]_n + n\mathrm{CO_2(г.)}$$

Определите более сильную кислоту: SiO_2 или CO_2.

5.34 Руды титана, ниобия и тантала можно перевести в растворимое состояние при сплавлении с пиросульфатом натрия при 800°C. Упрощенный вариант реакции имеет следующий вид:

$$\mathrm{TiO_2} + \mathrm{Na_2S_2O_7} \rightarrow \mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{TiO(SO_4)}$$

Определите кислоты и основания.

5.35 Коротко опишите форму молекулы AsF_5 и ее комплекса с F^- (при необходимости используйте теорию ОЭПВО) и определите их точечные группы симметрии. Каковы точечные группы симметрии молекул X_3BNH_3 и Al_2Cl_6?

ЗАДАНИЯ

5.1 В аналитической химии стандартным приемом для более точного определения конечной точки титрования слабого основания сильной кислотой является использование уксусной кислоты в качестве растворителя. Объясните, на чем основан этот подход.

5.2 В газовой фазе сила аминов как оснований возрастает в следующем порядке: $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$. Рассмотрите роль стерических эффектов и электронодонорной силы группы CH_3 в определении этого порядка. В водном растворе порядок становится обратным. К каким результатам приводит эффект сольватации?

5.3 Гидроксокислота $Si(OH)_4$ слабее, чем H_2CO_3. Напишите соответствующие уравнения, показывающие, как растворение твердого M_2SiO_4 может привести к уменьшению парциального давления CO_2 над водным раствором. Объясните, почему силикаты в океанических отложениях могут ограничивать повышение содержания CO_2 в атмосфере.

5.4 Осаждение $Fe(OH)_3$, описанное в этой главе, используется для очистки сточных вод, поскольку желеобразный гидратированный оксид очень эффективно соосаждает одни примеси и захватывает другие. Произведение растворимости $Fe(OH)_3$ составляет $ПР = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \approx 10^{-38}$. Поскольку ионное произведение воды связывает $[H_3O^+]$ и $[OH]$ соотношением $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$, то можно записать произведение растворимости в виде $[Fe^{3+}]/[H^+]^3 = 10^4$. а) Напишите уравнение осаждения $Fe(OH)_3$ при добавлении нитрата железа(III) к воде. б) Определите конечное значение pH раствора, а также молярную концентрацию ионов $Fe^{3+}(aq)$, пренебрегая любыми другими формами Fe(III) в растворе, если в 100 л воды было растворено 6,6 кг $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Приведите формулы двух других частиц, содержащих Fe(III), которыми пренебрегли в этих расчетах.

5.5 Частота симметричного валентного колебания M—O в октаэдрических акваионах $[M(OH_2)_6]^{2+}$ возрастает в ряду $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$. Как эти изменения коррелируют с кислотностью?

5.6 При растворении $AlCl_3$ в основном полярном растворителе CH_3CN образуется раствор, проводящий электрический ток. Приведите формулы частиц, которые с наибольшей вероятностью обеспечивают электропроводность раствора, и опишите их образование, используя концепцию кислот и оснований Льюиса.

5.7 Комплексный анион $[FeCl_4]^-$ имеет желтую окраску, тогда как комплекс $[Fe_2Cl_6]$ — красноватый. Растворение 0,1 моль $FeCl_3$(тв.) в 1 л $POCl_3$ или $PO(OR)_3$ приводит к образованию красноватого раствора, который становится желтым при разбавлении. Титрование красных растворов в $POCl_3$ при помощи растворов Et_4NCl ведет к резкому изменению цвета (от красного до желтого) при молярном соотношении $FeCl_3/Et_4NCl = 1:1$. Анализ колебательного спектра раствора наводит на мысль, что молекулы оксохлорида-растворителя образуют аддукты с кислотами Льюиса за счет координации атома кислорода. Сравните два следующих набора реакций в качестве возможного объяснения экспериментальных фактов.

а) $Fe_2Cl_6 + 2POCl_3 \rightleftharpoons 2[FeCl_4]^- + 2[POCl_2]^+$
$POCl_2^+ + EtNCl \rightleftharpoons Et_4N^+ + POCl_3$

б) $Fe_2Cl_6 + 4POCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_2(OPCl_3)_4]^+ + [FeCl_4]^-$

Оба равновесия при разбавлении сдвигаются в сторону продуктов реакции.

5.8 В традиционной схеме выделения ионов металлов из раствора, составляющей основу качественного анализа, ионы Au, As, Sb и Sn осаждают в виде сульфидов, однако при добавлении избытка полисульфида аммония происходит растворение осадков. Напротив, ионы Cu, Pb, Hg, Bi и Cd осаждаются в виде сульфидов, но не растворяются в избытке полисульфида аммония. По терминологии, используемой в этой главе, ионы первой группы амфотерны по отношению к реакциям с SH^- вместо OH^-. Ионы второй группы проявляют меньшую кислотность. Используя данную информацию, найдите границу амфотерности в периодической системе для сульфидов. Сравните эту границу с границей амфотерности для гидроксидов, приведенной на рис. 5.4. Согласуются ли полученные результаты с утверждением, что S^{2-} более мягкое основание по сравнению с O^{2-}?

5.9 Соединения SO_2 и $SOCl_2$ могут подвергаться обмену с меченой радиоактивной серой. Обмен катализируется ионами Cl^- и молекулами $SbCl_5$. Предложите механизмы двух реакций обмена, зная, что первой ступенью является образование соответствующего комплекса.

5.10 Продукт реакции *трет*-бутилбромида с $Ba(NCS)_2$ на 91% состоит из *трет*-бутил-SCN (связь через атом S). Однако при введении $Ba(NCS)_2$ в твердый CaF_2 выход реакции выше и продукт на 99% состоит из *трет*-бутил-NCS (связь через атом N). Обсудите влияние соли щелочноземельного металла на жесткость амбидентатного нуклеофила SCN^-. (См. [*Kimura T., Fujita M., Ando T.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1213 (1990)].)

5.11 Расположите следующие катионы в порядке *возрастания* кислотности по Брёнстеду в воде: Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}.

5.12 Нарисуйте структуры хлорноватой и хлористой кислот и предскажите значения их pK_a, используя правила Полинга.

5.13 Пиридин образует более устойчивый льюисовский кислотно-основной комплекс с SO_3, чем с SO_2. Однако с SF_6 он образует более слабый комплекс, чем с SF_4. Объясните различия.

5.14 Предскажите, какими будут константы равновесия следующих реакций — больше или меньше единицы:
а) CdI_2(тв.) + CaF_2(тв.) $\rightleftharpoons$ CdF_2(тв.) + CaI_2(тв.)
б) $[CuI_4]^{2-}$(aq) + $[CuCl_4]^{3-}$(aq) $\rightleftharpoons$ $[CuCl_4]^{2-}$(aq) + $[CuI_4]^{3-}$(aq)
в) NH_2^-(aq) + H_2O(ж.) $\rightleftharpoons$ NH_3(aq) + OH^-(aq)

5.15 Какой из двух растворов будет иметь меньшее значение pH: а) 0,1 M $Fe(ClO_4)_2$ или 0,1 M $Fe(ClO_4)_3$; б) 0,1 M $Ca(NO_3)_2$ или 0,1 M $Mg(NO_3)_2$; в) 0,1 M $Hg(NO_3)_2$ или 0,1 M $Zn(NO_3)_2$?

5.16 Рассмотрите три оксида марганца: MnO, MnO_2 и Mn_2O_7. Один из них является кислотным, другой — основным, третий — амфотерным. Какой из оксидов какими свойствами обладает?

6 ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Еще один важный класс химических реакций — окислительно-восстановительные реакции, в которых электроны переходят от одной частицы к другой. В этой главе анализируется их практическое использование с учетом термодинамики и кинетики процессов. Обсуждение начинается с термодинамического анализа условий, необходимых для проведения ряда важных промышленных процессов, которые протекают при таких высоких температурах, что кинетика играет лишь второстепенную роль. Далее рассматриваются окислительно-восстановительные реакции в растворах при температурах, близких к комнатной, когда важную роль играют как термодинамические, так и кинетические аспекты. Термодинамические данные удобно представлять в виде электродных потенциалов активных частиц. Обсуждается использование диаграмм для обобщения закономерностей в изменении устойчивости различных степеней окисления элементов, в том числе в зависимости от pH. В качестве приближенного описания кинетических факторов вводится понятие перенапряжения.

Множество химических реакций сопровождается переносом электронов от одной частицы к другой. Приобретение электрона называют **восстановлением**, потерю электрона — **окислением**, а весь процесс — **окислительно-восстановительной реакцией.** Частицы, которые поставляют электроны, — **восстановители**, а частицы, принимающие электроны, — **окислители**.

Перенос электронов часто сопровождается переносом атомов, и иногда трудно проследить, откуда приходят и куда уходят электроны. Следовательно, проще всего анализировать окислительно-восстановительные реакции в соответствии с некоторым набором правил, выраженных в понятии степени окисления (разд. 3.1,в), не задумываясь о том, как осуществляется реальный процесс переноса электронов. Тогда окисление соответствует возрастанию степени окисления элемента, а восстановление — понижению степени окисления. В окислительно-восстановительной реакции обязательно происходит изменение степени окисления хотя бы одного из реагирующих веществ.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Первоначально понятие «окисление» означало реакцию, в которой химический элемент взаимодействует с кислородом и превращается в оксид. «Восстановление» означало обратный процесс, когда оксид металла переходит в металл. В дальнейшем оба термина были обобщены и переосмыслены на основе концепции переноса электронов и изменения степени окисления, но эти два частных случая до сих пор являются основой большинства процессов в химической промышленности и в лабораторной практике.

6.1. Химические элементы, получаемые восстановлением

Кислород входит в состав земной атмосферы с тех пор, как около 10^9 лет тому назад процесс фотосинтеза стал главным источником кислорода на Земле. Многие металлы в природе встречаются в виде оксидов. Медь можно получить из руды при температурах, достижимых в примитивных печах, которые появились за 4000 лет до н. э. Тогда и был открыт процесс плавления, в котором руда нагревается с восстановителем, например с углеродом. Процесс плавки используется до сих пор, но так как многие руды легко восстанавливаемых металлов представляют собой сульфиды, то ему часто предшествует процесс перевода сульфидов в оксиды путем обжига на воздухе; при этом протекают реакции типа

$$2Cu_2S(тв.) + 3O_2(г.) \rightarrow 2Cu_2O(тв.) + 2SO_2(г.)$$

Только за 1000 лет до н. э. стали достижимы более высокие температуры. Тогда стало возможным выделение более трудно восстанавливаемых элементов, например железа. Так начался железный век. Вплоть до конца XIX в. в качестве восстановителя в основном использовался углерод, поэтому металлы, для производства которых требовались еще более высокие температуры, так и не были получены, хотя их минералы достаточно распространены.

Технологическим прорывом XIX в. стало открытие процесса **электролиза**, т. е. проведения несамопроизвольных реакций (включая восстановление руд) при пропускании электрического тока. В результате редкий до того времени алюминий стал основным конструкционным материалом. Использование электричества также расширило возможности восстановления металлов с помощью углерода, так как в электрических печах достижимы значительно более высокие температуры по сравнению с температурой сгорания углерода (как в доменных печах). Так, магний — металл двадцатого века, несмотря на то что один из способов его получения, так называемый **процесс Пиджеона**, представляет собой электротермическое восстановление оксида с углеродом в качестве восстановителя:

$$MgO(тв.) + C(тв.) \rightarrow Mg(ж.) + CO(г.)$$

Металлы получают из руд путем химического восстановления при высоких температурах или путем электролиза.

а) Термодинамические аспекты извлечения химических элементов

Для того чтобы определить, какие реакции протекают самопроизвольно при данных условиях, можно использовать термодинамические данные. Они также могут помочь при выборе наиболее экономичного восстановителя и оптимальных условий проведения реакции. Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания реакции при постоянных температуре и давлении является отрицательная величина энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$. Обычно достаточно рассматривать *стандартное* значение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$, которое связано с константой равновесия уравнением

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \qquad (1)$$

Таким образом, отрицательному значению $\Delta_r G^\circ$ соответствует $K > 1$ и, следовательно, более «предпочтительная» реакция. Необходимо отметить, что в промышленных процессах равновесие достигается редко и можно осуществить процесс с $K < 1$, если продукты реакции удаляются из реакционной зоны. В принципе, при рассмотрении вопроса о практической осуществимости реакции следует учитывать скорости реакций. Но при высокой температуре реакции, как правило, протекают быстро, и с большей вероятностью идет термодинамически более благоприятная реакция. Как правило, чтобы содействовать протеканию реакции, требуется жидкая или газовая фаза (обычно газовая), так как иначе реакция между крупными по размеру частицами идет очень медленно.

Для того чтобы получить отрицательную величину $\Delta_r G^\circ$ для реакции восстановления оксида металла углеродом или моноксидом углерода, одна из реакций

$$\text{а)}\quad C(тв.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow CO(г.) \qquad \Delta_r G^\circ(C, CO)$$

$$\text{б)}\quad \frac{1}{2}C(тв.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow \frac{1}{2}CO_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ(C, CO_2)$$

$$\text{в)}\quad CO(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow CO_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ(CO, CO_2)$$

должна иметь большее по абсолютной величине отрицательное значение $\Delta_r G^\circ$, чем реакция

$$\text{г)}\quad xM(тв.\text{ или }ж.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow M_xO(тв.) \qquad \Delta_r G^\circ(M, M_x, O)$$

в тех же условиях. Если это выполняется, то одна из реакций

$$(\text{а} - \text{г})\quad M_xO(тв.) + C(тв.) \rightarrow xM(тв.\text{ или }ж.) + CO(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ(C, CO) - \Delta_r G^\circ(M, M_xO)$$

$$(\text{б} - \text{г})\quad M_xO(тв.) + \frac{1}{2}C(тв.) \rightarrow xM(тв.\text{ или }ж.) + \frac{1}{2}CO_2(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ(C, CO_2) - \Delta_r G^\circ(M, M_xO)$$

$$(\text{в} - \text{г})\quad M_xO(тв.) + CO(г.) \rightarrow xM(тв.\text{ или }ж.) + CO_2(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ(CO, CO_2) - \Delta_r G^\circ(M, M_xO)$$

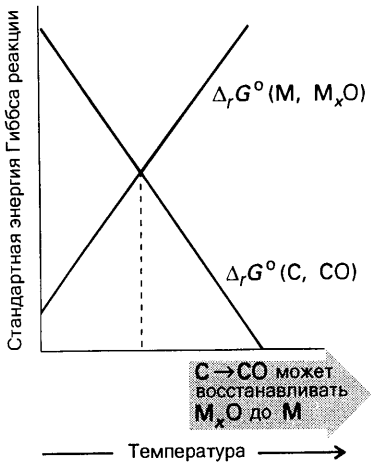


Рис. 6.1. Зависимость стандартной энергии Гиббса реакций образования оксида металла и монооксида углерода от температуры. Углерод может восстановить оксид металла до металла с образованием монооксида углерода при температурах выше точки пересечения двух линий. В точке пересечения двух прямых K равна единице; при более высокой температуре K больше 1, при более низкой — меньше единицы.

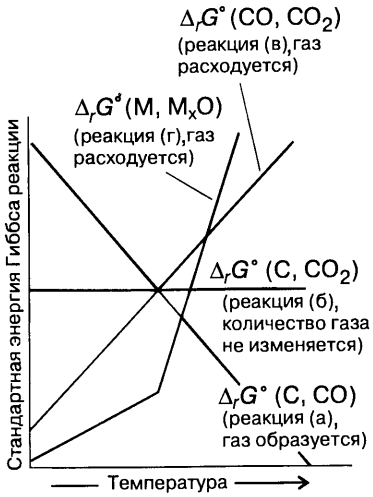


Рис. 6.2. Фрагмент диаграммы Эллингхэма, показывающий стандартные энергии Гиббса для реакции образования оксида металла и трех реакций окисления углерода. Наклон линий определяется главным образом тем, происходит ли образование или расходование газа в ходе реакции. Фазовое превращение может приводить к появлению изломов на графиках (поскольку энтропия вещества меняется).

будет иметь отрицательную энергию Гиббса и, следовательно, будет самопроизвольной. Соответствующую информацию обобщают в виде **диаграммы Эллингхэма**, которая представляет собой зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры для каждой из этих реакций (рис. 6.1)

Диаграмму Эллингхэма можно понять, принимая во внимание, что

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \qquad (2)$$

и что энтальпия и энтропия реакции в разумном приближении не зависят от температуры. Следовательно, наклон линии на диаграмме Эллингхэма должен быть равен $-\Delta_r S^\circ$ соответствующей реакции. Поскольку стандартная энтропия газов значительно больше, чем твердых тел, то стандартная энтропия реакции (г), в которой происходит общий расход газа, должна быть отрицательной, и, значит, наклон прямой на диаграмме Эллингхэма должен быть положительный, как показано на рис. 6.2. Изломы на кривых, когда наклон прямой окисления металла изменяется, означают, что металл претерпевает фазовое превращение, в частности плавится, и энтропия реакции соответствующим образом изменяется.

Энтропия реакции (а), в которой общее число молей газа возрастает (так как из 1/2 моль O_2 получается 1 моль CO), положительная, и, следовательно, соответствующая ей линия на диаграмме Эллингхэма имеет отрицательный наклон. Стандартная энтропия реакции (б) близка к нулю, так как общее число молей газа в ходе реакции не меняется, и на диаграмме Эллингхэма присутствует горизонтальная линия. Наконец, энтропия реакции (в) отрицательна, поскольку из 3/2 моль газа образуется только 1 моль CO_2. Отсюда следует, что линия на диаграмме имеет положительный наклон.

На рис. 6.2 при температурах, для которых линия (C, CO) лежит выше линии оксида металла, $\Delta_r G^\circ$(M, M_xO) имеет большее по абсолютной величине отрицательное значение, чем $\Delta_r G^\circ$(C, CO). При этих температурах разность $\Delta_r G^\circ(\mathrm{C,CO}) - \Delta_r G^\circ(\mathrm{M,\ M}_x\mathrm{O})$ положительна, и, значит, реакция (а – г) самопроизвольно не идет. Однако при температурах, для которых линия (C, CO) лежит ниже линии оксида металла, восстановление оксида металла углеродом протекает самопроизвольно. Подобные рассуждения справедливы и для температур, при которых линии двух других реакций окисления углерода расположены выше или ниже линии оксида металла (рис. 6.2). В целом:

- При температурах, для которых линия (C, CO) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать углерод; причем он окисляется до монооксида.
- При температурах, для которых линия (C, CO_2) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать углерод; причем он окисляется до диоксида углерода.
- При температурах, для которых линия (CO, CO_2) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать монооксид углерода; сам монооксид окисляется до диоксида углерода.

На рис. 6.3 приведена диаграмма Эллингхэма для некоторых распространенных металлов. В принципе, производство всех металлов, показанных на диаграмме, даже магния и кальция, можно провести **пирометаллургическим** методом путем прокаливания оксидов с восстановителем. Однако существуют жесткие практические ограничения. Попытки производства алюминия пирометаллургическим способом (прежде всего в Японии, где электричество дорого) оказались неудачными из-за летучести Al_2O_3 при используемых очень высоких температурах, необходимых для осуществления процесса. Проблема другого рода возникает при пирометаллургическом получении титана, когда вместо металла получается карбид титана TiC. На практике пирометаллургическое получение металлов применимо для магния, железа, кобальта, никеля, цинка и множества ферросплавов (сплавы с железом).

Пример 6.1. ***Использование диаграммы Эллингхэма.***

Какова минимальная температура, при которой углерод может восстановить ZnO до металлического цинка? Какая суммарная реакция протекает при этой температуре?

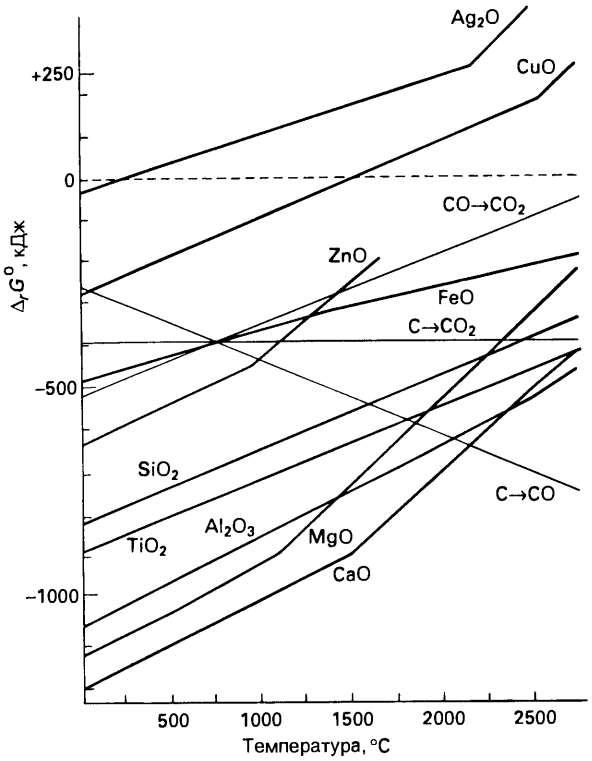


Рис. 6.3. Диаграмма Эллингхэма для восстановления оксидов металлов. Стандартные энергии Гиббса реакций приведены для образования оксидов из металлов и для трех процессов окисления углерода, рассматриваемых в тексте.

Ответ. Линия (C, CO) на рис. 6.3 лежит ниже линии ZnO при температуре около 950°C; выше этой температуры восстановление протекает самопроизвольно. Нужно учитывать реакции (а) и

$$\mathrm{Zn(г.)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(г.)} \rightarrow \mathrm{ZnO(тв.)}$$

так что суммарная реакция представляет собой их разность, или

$$\mathrm{C(тв.)} + \mathrm{ZnO(тв.)} \rightarrow \mathrm{CO(г.)} + \mathrm{Zn(г.)}$$

Агрегатное состояние цинка указано как газ, так как металл кипит при 907°C (соответствующий излом на линии Zn/ZnO на диаграмме Эллингхэма).

Вопрос 6.1. Чему равна минимальная температура восстановления MgO углеродом?

Подобные принципы применимы и для реакций с другими восстановителями. Например, с помощью диаграммы Эллингхэма решается вопрос о возможности использования металла M′ для восстановления другого металла M из его оксида. Для этого нужно учитывать, расположена ли при интересующей нас температуре линия M′O ниже линии MO, поскольку M′ в данном случае заменяет C. Когда $\Delta_r G^\circ$, определяемая уравнением

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(\mathrm{M'}, \mathrm{M'O}) - \Delta_r G^\circ(\mathrm{M}, \mathrm{MO})$$

где энергии Гиббса относятся к реакциям

$$\text{а)}\quad \mathrm{M'(тв.\ или\ ж.)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(г.)} \rightarrow \mathrm{M'O(тв.)} \qquad \Delta_r G^\circ\ (\mathrm{M'}, \mathrm{M'O})$$

$$\text{б)}\quad \mathrm{M(тв.\ или\ ж.)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(г.)} \rightarrow \mathrm{MO(тв.)} \qquad \Delta_r G^\circ\ (\mathrm{M}, \mathrm{MO})$$

отрицательна, реакция

$$\text{(а – б)}\quad \mathrm{MO(тв.)} + \mathrm{M'(тв.\ или\ ж.)} \rightarrow \mathrm{M(тв.\ или\ ж.)} + \mathrm{M'O(тв.)}$$

(и ее аналоги для MO_2 и т. д.) осуществима. Например, поскольку при температурах ниже 2200°C линия магния на рис. 6.3 расположена выше линии кремния, то при этих условиях магний можно использовать для восстановления SiO_2. В действительности эту реакцию применяли для получения кремния, но его качество было невысоко.

Диаграмма Эллингхэма обобщает температурные зависимости стандартных энергий Гиббса образования оксидов металлов и, значит, может быть использована для определения температуры, при которой восстановление углеродом или монооксидом углерода протекает самопроизвольно.

б) Процессы химического восстановления

Промышленные процессы, связанные с восстановлением металлов из руд, намного разнообразнее, чем можно предположить на основе термодинамики этих процессов. Важным фактором является то, что руда и углерод представляют собой твердые вещества, а реакции между двумя твердыми веществами редко протекают быстро. Большинство процессов основаны на реакциях газов или жидкостей с твердыми веществами. Применяемые промышленные процессы достаточно разнообразны в смысле стратегии, выбираемой с учетом экономической выгоды, используемых материалов и проблем экологии. Ниже будут рассмотрены три важных примера, отражающих разные степени трудности восстановления металла.

Легче всего протекает восстановление медных руд. Обжиг и плавка до сих пор широко используются при пирометаллургическом получении меди. Однако сейчас ведется поиск современных технологий, которые позволят избежать экологических проблем при производстве, вызванных образованием большого количества SO_2 в процессе обжига руд. Одной из многообещающих технологий является **гидрометаллургическое извлечение** меди, заключающееся в получении металла путем восстановления его ионов из водных растворов. В качестве восстановителей выступают H_2 или железные стружки. В этом процессе ионы Cu^{2+} выделяют из руд низкого качества при помощи кислоты или под действием бактерий и восстанавливают водородом по реакции

$$\mathrm{Cu^{2+}(aq)} + \mathrm{H_2(г.)} \rightarrow \mathrm{Cu(тв.)} + 2\mathrm{H^+(aq)}$$

или используют железо в качестве восстановителя. Являясь экологически безопасным, этот процесс еще и позволяет использовать руды низкого качества.

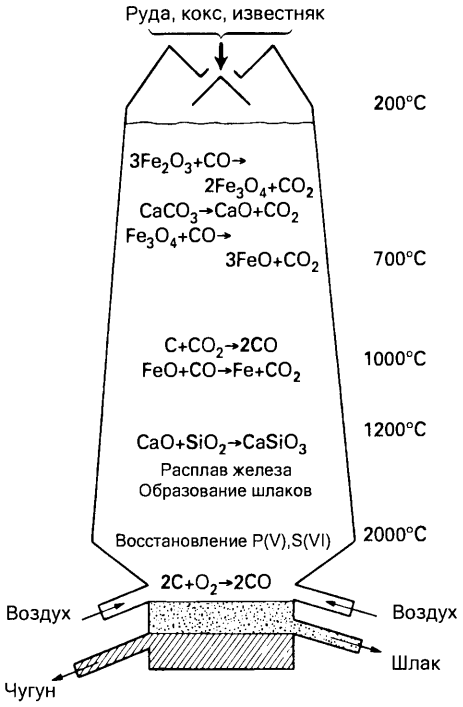


Рис. 6.4. Схематическое изображение доменной печи, показывающее ее основные элементы и температурный профиль.

Получение железа представляет собой задачу средней сложности, о чем говорит тот факт, что в истории человечества железный век наступил позже бронзового. С экономической точки зрения, восстановление железных руд является наиболее важным применением углеродной пирометаллургии. В доменных печах (рис. 6.4), которые до сих пор дают бóльшую часть металла, смесь руд железа (Fe_2O_3, Fe_3O_4), кокса (C) и известняка ($CaCO_3$) нагревается в потоке горячего воздуха. Горение кокса в токе воздуха повышает температуру до 2000°C, и углерод в нижней части печи сгорает до монооксида. Fe_2O_3, подаваемый сверху печи, встречается с горячим CO, поднимающимся снизу. Оксид железа(III) восстанавливается сначала до Fe_3O_4, затем при 500–700°C до FeO, а CO окисляется до CO_2. В то же время известняк переходит в известь (CaO), таким образом увеличивая содержание CO_2 в газах. Завершающая стадия восстановления железа протекает между 1000 и 1200°C в центральной части печи:

$$FeO(тв.) + CO(г.) \rightarrow Fe(тв.) + CO_2(г.)$$

Достаточное содержание CO обеспечивается за счет реакции

$$CO_2(г.) + C(тв.) \rightarrow 2CO(г.)$$

Эта серия гетерогенных реакций между твердыми веществами и газами осуществляет суммарную твердофазную реакцию между рудой и коксом.

Функция извести CaO, образующейся при термическом разложении карбоната кальция, заключается в том, чтобы связать (кислотно-основная реакция по Льюису) силикаты, присутствующие в руде, с образованием слоя расплавленного шлака в самой горячей (нижней) зоне печи. Шлак имеет меньшую плотность, чем железо, и его можно легко удалить. Из-за растворенного углерода железо плавится при температуре на 400°C ниже, чем температура плавления чистого металла. Железо, фаза с наибольшей плотностью, опускается на дно, откуда и удаляется. Полученное железо затвердевает в виде чугуна в чушках, содержание углерода в нем высоко (около 4% по массе). С химической точки зрения производство стали заключается в серии реакций, основная цель которых уменьшить содержание углерода. Для получения сплавов с железом также используются другие металлы.

Более трудным процессом (по сравнению с выделением меди и железа) является получение кремния из его оксида: действительно, кремний — элемент XX века. Кремний чистоты от 96 до 99% получают при восстановлении кварцита или песка с помощью кокса высокой чистоты. Из диаграммы Эллингхэма видно, что восстановление становится возможно лишь при температуре выше 1500°C. Такая высокая температура достигается в электрических дуговых печах в присутствии избытка кремнезема (чтобы предотвратить образование SiC):

$$SiO_2(ж.) + 2C(тв.) \xrightarrow{1500^\circ C} Si(ж.) + 2CO(г.)$$
$$2SiC(тв.) + SiO_2(ж.) \longrightarrow 3Si(ж.) + 2CO(г.)$$

Кремний очень высокой чистоты (для полупроводников) получают путем перевода неочищенного кремния в летучие соединения, например $SiCl_4$. Эти вещества очищают путем дробной фракционной дистилляции и затем восстанавливают до кремния чистым водородом. Полученный таким путем кремний полупроводниковой чистоты плавят и из расплава медленно вытягивают большие монокристаллы; эта процедура называется **процесс Чохральского.**

Из диаграммы Эллингхэма видно, что прямое восстановление Al_2O_3 углеродом начинается лишь при температурах выше 2000°C. Это экономически невыгодно и, кроме того, при высоких температурах оксид становится летучим. Однако восстановление можно провести электролитическим путем, все современное производство использует **процесс Холла— Эру**, который был предложен в 1886 г. независимо Ч. Холлом в США и П. Эру во Франции.

Электролитическое восстановление — это восстановление под действием приложенной разности потенциалов E. Если энергия Гиббса реакции равна $\Delta_r G$, то из термодинамики следует, что

$$E_{(прилож)} \geq \frac{\Delta_r G}{\nu F} \qquad (3)$$

где ν — число электронов, перенесенных в ходе реакции (для данного химического уравнения). Разность потенциалов, необходимая для того, чтобы реакция с $\Delta_r G = +100$ кДж/моль и $\nu = 1$ осуществилась, составляет $E_{(прилож.)} \approx 1$ В или больше.

На практике в качестве руды, содержащей алюминий, используют боксит, который представляет собой смесь кислотного оксида SiO_2 и амфотерных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 (и немного TiO_2). Al_2O_3 выделяют с помощью водного

раствора гидроксида натрия, при этом оксиды алюминия и кремния отделяются от оксида железа(III) (для растворения которого требуется существенно более высокая концентрация щелочи). Далее под действием CO_2 осаждается $Al(OH)_3$, а силикаты остаются в растворе. Гидроксид алюминия затем растворяют в расплавленном криолите (Na_3AlF_6), и расплав восстанавливают электролитическим путем на стальном катоде с графитовыми анодами. Углерод графитового анода принимает участие в суммарной реакции

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$$

Поскольку материал электрода расходуется, то требуется его постоянная замена. Промышленный процесс протекает при разности потенциалов около 4,5 В, а плотность тока составляет около 1 А/см^2. Эта плотность тока кажется небольшой, однако после умножения ее на общую площадь электродов требуемый ток получается гигантским. Более того, поскольку мощность (в ваттах) представляет собой произведение тока на потенциал ($P = IE$), то потребляемая мощность завода огромна. Следовательно, алюминий часто получают там, где есть дешевое электричество (например, в Квебеке), а не там, где добывают боксит (например, на Ямайке).

Для осуществления несамопроизвольных реакций восстановления можно использовать электролиз; необходимый минимальный потенциал определяется уравнением (3).

6.2. Химические элементы, получаемые окислением

Галогены являются наиболее важными элементами, получаемыми путем окисления. Стандартная энергия Гиббса реакции окисления ионов Cl^- в воде

$$2Cl^-(aq) + 2H_2O(ж.) \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(г.) + Cl_2(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ = +422 \text{ кДж/моль}$$

имеет большое положительное значение, следовательно, для проведения реакции необходим электролиз. Минимальная разность потенциалов, при которой начинается окисление Cl^-, составляет около 2,2 В (поскольку для данной реакции $\nu = 2$).

Может показаться, что существует проблема конкурирующей реакции

$$2H_2O(ж.) \rightarrow 2H_2(г.) + O_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ = +414 \text{ кДж/моль}$$

которая протекает при разности потенциалов лишь 1,2 В (для этой реакции $\nu = 4$). Однако скорость окисления воды очень мала при тех значениях потенциала, при которых реакция становится термодинамически возможна. Для объяснения низкой скорости этой реакции вводят понятие **перенапряжение** η; это потенциал, который необходимо прибавить к равновесному значению потенциала для достижения заметной скорости реакции[1]. Следовательно, при электролизе рассола образуются Cl_2, H_2, водный NaOH и лишь незначительное

[1] Перенапряжение рассматривается более подробно в разд. 6.4,а.

количество O_2. Одна из проблем, с которыми сталкиваются в промышленности, заключается в необходимости реализации на рынке как Cl_2, так и NaOH в пропорции, близкой к стехиометрии реакции. Пресс экологических проблем, заставляющих уменьшать потребление хлора, привел к использованию альтернативного источника получения NaOH

$$Na_2CO_3(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(тв.) + 2NaOH(aq)$$

Используемый карбонат натрия добывают, а гидроксид кальция получают путем обжига карбоната кальция с последующей гидратацией оксида.

При электролизе водных растворов фторидов образуется не фтор, а кислород; поэтому F_2 получают электролизом безводной смеси фторида калия и фтористого водорода, которая является ионным проводником с температурой плавления 72°C. Более легко окисляемые галогены Br_2 и I_2 получают химическим окислением водных растворов галогенидов хлором.

Поскольку O_2 получают низкотемпературной ректификацией воздуха, химические методы производства кислорода не требуются (но в будущем при колонизации других планет может возникнуть такая необходимость). Элементарную серу добывают или получают окислением H_2S, который выделяют из нефтяных попутных газов и сырой нефти при помощи 2-гидроксиэтиламина ($HOCH_2CH_2NH_2$). Окисление осуществляют так называемым **процессом Клауса**, который состоит из двух стадий. На первой стадии некоторое количество сероводорода окисляют до диоксида серы:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

На второй стадии диоксид серы в присутствии катализатора вводят в реакцию с непрореагировавшим сероводородом:

$$2H_2S + SO_2 \xrightarrow{\text{катализатор, } 300^\circ C} 3S + 2H_2O$$

Катализатором обычно служат Fe_2O_3 или Al_2O_3. Процесс Клауса с экологической точки зрения безвреден, так как иначе пришлось бы сжигать ядовитый сероводород до диоксида серы, который загрязняет окружающую среду.

Из металлов при помощи окисления получают только те, что встречаются в природе в самородном виде (т. е. в элементарном виде). Примером служит золото, так как отделить гранулы металла в рудах низкого качества путем простого «мытья» трудно. Растворение золота зависит от процесса окисления, которому способствует образование комплекса с ионами CN^- — $[Au(CN)_2]^-$. Затем этот комплекс восстанавливают до металла при помощи реакции с другим активным металлом, например с цинком:

$$2[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(тв.) \rightarrow 2Au(тв.) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq)$$

Окислением получают галогены, серу и (для их очистки) некоторые благородные металлы.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В доменной печи восстановители (углерод и монооксид углерода) находятся в непосредственном контакте с оксидом металла. В электрохимической металлургии восстановитель и вещества, претерпевающие восстановление, разделены в пространстве. Движущей силой несамопроизвольной окислительно-восстановительной реакции (или физического процесса) служит внешняя разность потенциалов, источник которой (электростанция) может находиться весьма далеко.

6.3. Окислительно-восстановительные полуреакции

Удобно рассматривать окислительно-восстановительную реакцию в виде суммы двух **полуреакций**, в которых ясно показаны процессы потери электрона (окисление) или его приобретения (восстановление). В полуреакции восстановления вещество приобретает электроны, например:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.)$$

В полуреакции окисления вещество теряет электроны, например:

$$Zn(тв.) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

В уравнении полуреакции не указывается источник электронов: разделение на полуреакции является чисто умозрительным и может не соответствовать реальному разделению двух процессов в пространстве.

Окисленные и восстановленные частицы в полуреакции составляют **окислительно-восстановительную пару**. Полуреакцию записывают, указывая сначала окисленные частицы, а затем восстановленные: H^+/H_2, Zn^{2+}/Zn, фазы, как правило, не указывают. Обычно принято записывать все полуреакции в виде реакций восстановления. Поскольку окисление является реакцией, обратной восстановлению, то можно записать вторую из приведенных выше реакций как реакцию восстановления

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.)$$

Тогда суммарная реакция представляет собой разность двух полуреакций восстановления. Иногда необходимо умножить каждую полуреакцию на некоторый множитель, чтобы число электронов в каждой полуреакции стало одинаковым. Эта процедура подобна той, которая была принята при обсуждении диаграмм Эллингхэма, когда все реакции были записаны в виде реакций окисления и суммарная реакция представляла собой разность реакций (с уравниванием количества атомов кислорода).

Окислительно-восстановительную реакцию можно рассматривать как результат окислительной и восстановительной полуреакций; все полуреакции записываются в виде реакций восстановления, а общее уравнение химической реакции представляет собой разность между химическими уравнениями двух полуреакций.

а) Стандартные потенциалы

Поскольку суммарная химическая реакция представляет собой разность между двумя восстановительными полуреакциями, стандартная энергия Гиббса суммарной реакции является разностью стандартных энергий Гиббса двух полуреакций. Суммарная реакция протекает самопроизвольно (в смысле $K > 1$) в направлении, соответствующем отрицательному значению $\Delta_r G^\circ$.

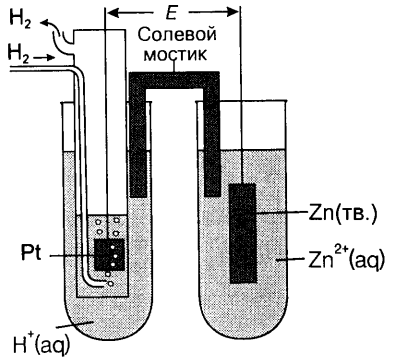


Рис. 6.5. Схематическое изображение гальванической ячейки. Стандартный потенциал ячейки E° представляет собой разность потенциалов при условии, что через ячейку не течет электрический ток и все вещества в ней находятся в стандартном состоянии.

Поскольку окислительно-восстановительные полуреакции в любой реальной реакции должны осуществляться парами, имеет смысл лишь разность их стандартных энергий Гиббса. Таким образом, можно принять, что одна из полуреакций имеет $\Delta_r G^\circ = 0$, и приводить все остальные величины по отношению к ней. В качестве такой особой полуреакции принято считать полуреакцию восстановления ионов водорода:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ = 0 \tag{4}$$

при любых температурах. Следуя этому выбору, стандартную энергию Гиббса восстановления ионов Zn^{2+}, например, определяют из экспериментальных данных реакции

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(г.) \rightarrow Zn(тв.) + 2H^+(aq) \qquad \Delta_r G^\circ = +147 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку полуреакция восстановления H^+ вносит нулевой вклад в энергию Гиббса реакции (в соответствии с принятым условием), то

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.) \qquad \Delta_r G^\circ = +147 \text{ кДж/моль}$$

Стандартные энергии Гиббса можно измерить при помощи гальванической ячейки (электрохимической ячейки, в которой химическая реакция используется для получения электрического тока). В гальванической ячейке интересующая нас реакция является источником электродвижущей силы (ЭДС), благодаря которой ток течет по внешней цепи (рис. 6.5). Затем измеряют разность потенциалов между электродами[1)] и, если необходимо, переводят ее в энергию

[1)] На практике следует удостовериться, что ячейка работает обратимо в термодинамическом смысле, это означает, что разность потенциалов необходимо измерять в ячейке, через которую практически не протекает электрический ток.

Гиббса, используя уравнение $\Delta_r G = -\nu F E$. Табличные величины (обычно для стандартных условий)[1], как правило, приводят в единицах, в которых они были измерены, т. е. в вольтах (В).

Потенциал, отвечающий $\Delta_r G^\circ$ полуреакции, обозначается E°, причем

$$\Delta_r G^\circ = -\nu F E^\circ \qquad (5)$$

Потенциал E° называют **стандартным потенциалом** (или стандартным восстановительным потенциалом, чтобы подчеркнуть, что полуреакция является реакцией восстановления). Поскольку $\Delta_r G^\circ$ для восстановления ионов H^+ произвольно выбрана равной нулю, стандартный потенциал пары H^+/H_2 также равен нулю при любых температурах:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) \qquad E^\circ(H^+, H_2) = 0 \qquad (6)$$

Подобным образом для пары Zn^{2+}/Zn, для которой $\nu = 2$, из экспериментальной величины $\Delta_r G^\circ$ следует, что при 25°C

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.) \qquad E^\circ(Zn^{2+}, Zn) = -0{,}76\ В$$

Поскольку стандартная энергия Гиббса является разностью $\Delta_r G^\circ$ полуреакций, то E° для суммарной реакции также является разностью двух стандартных потенциалов восстановительных полуреакций, на которые можно разбить общую реакцию. Так, из полуреакций

а) $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) \qquad E^\circ = 0$

б) $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.) \qquad E^\circ = -0{,}76\ В$

следует, что их разность (а – б) соответствует реакции

$$2H^+(aq) + Zn(тв.) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(г.) \qquad E^\circ = +0{,}76\ В$$

Знак «минус» в уравнении (5) означает, что *реакция протекает самопроизвольно*, если $E^\circ > 0$. Поскольку для приведенной выше реакции $E^\circ > 0$ ($E^\circ = +0{,}76$ В), цинк при стандартных условиях (кислый раствор (pH 0) и ионы Zn^{2+} имеют единичную активность) восстанавливает ионы H^+. То же самое относится и к любой другой паре с отрицательным стандартным потенциалом.

Реакция термодинамически выгодна, если $E^\circ > 0$, где E° — разность между стандартными потенциалами соответствующих полуреакций, на которые можно разбить общую реакцию.

[1] В качестве стандартных условий приняты давление 1 бар и активность веществ, равная единице. Для наших целей разница при использовании 1 атм вместо 1 бар незначительна. Для реакций с участием ионов H^+ стандартные условия отвечают pH 0, что примерно соответствует концентрации кислоты 1 М. Чистые твердые вещества и жидкости имеют активность, равную единице.

Таблица 6.1. Некоторые стандартные потенциалы при 25°C

Окислительно-восстановительная пара	E°, *В*
$F_2(г.) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+3,05
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,76
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(ж.)$	+1,51
$Cl_2(г.) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(aq)$	+1,23
$[IrCl_6]^{2-}(aq) + e^- \rightarrow [IrCl_6]^{3-}(aq)$	+0,87
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$[PtCl_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(тв.) + 4Cl^-(aq)$	+0,76
$I_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow 3I^-(aq)$	+0,54
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(CN_6]^{4-}(aq)$	+0,36
$AgCl(тв.) + e^- \rightarrow Ag(тв.) + Cl^-(aq)$	+0,22
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.)$	0
$AgI(тв.) + e^- \rightarrow Ag(тв.) + I^-(aq)$	−0,15
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(тв.)$	−0,44
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.)$	−0,76
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(тв.)$	−1,68
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(тв.)$	−2,87
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(тв.)$	−3,04

б) Электрохимический ряд

Отрицательный знак стандартного потенциала указывает на пару, в которой восстановитель (Zn в случае пары Zn^{2+}/Zn) в стандартных условиях в водном растворе восстанавливает ионы H^+. Таким образом, при $E^\circ(Ox/Red) < 0$ вещество «Red» достаточно сильный восстановитель, чтобы восстановить ионы H^+ (т. е. для соответствующей реакции $K > 1$).

Краткий перечень величин E° при 25°C приведен в табл. 6.1. Список составлен в порядке, отвечающем **электрохимическому ряду**: от пары Ox/Red с большим положительным E° (Ox — сильный окислитель) до пары Ox/Red с большим отрицательным E° (Red — сильный восстановитель).

Важной особенностью электрохимического ряда является то, что, с точки зрения термодинамики, восстановитель пары склонен восстанавливать окислитель любой другой пары, которая расположена выше в электрохимическом ряду. Следует заметить, что это относится только к термодинамическому аспекту реакции, а не к ее скорости.

Окисленная частица пары является сильным окислителем, если $E^\circ > 0$; восстановленная частица пары — сильный восстановитель, если $E^\circ < 0$.

Пример 6.2. ***Использование электрохимического ряда.***
Среди пар в табл. 6.1 перманганат-ион MnO_4^- представляет собой стандартный аналитический реагент, используемый при окислительно-восстановительном титровании железа. Какие из ионов — Fe^{2+}, Cl^- и Ce^{3+} — может окислить перманганат-ион в кислом растворе?

Ответ. Стандартный потенциал MnO_4^-/Mn^{2+} в кислом растворе составляет +1,51 В. Стандартные потенциалы для перечисленных ионов составляют +0,77, +1,36 и +1,76 В соответственно. Следовательно, перманганат-ионы достаточно сильные окислители в кислом растворе (pH 0), чтобы окислить первые два иона, которые имеют меньшие по величине положительные стандартные потенциалы. Необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать быстрого окисления ионов Cl^- при титровании растворов железа перманганатом. Перманганат-ионы не могут окислить Ce^{3+}, который имеет больший положительный стандартный потенциал. Необходимо отметить, что присутствие других ионов в растворе может влиять на потенциалы, а значит, и на результат реакции. Подобная зависимость от условий протекания реакции особенно важна в случае ионов водорода, влияние pH обсуждается в разд. 6.5.

Вопрос 6.2. Другим обычным окислителем в аналитической химии является кислый раствор дихромата $Cr_2O_7^{2-}$, для которого $E^\circ = +1{,}38$ В. Можно ли использовать этот раствор для титрования Fe^{2+}? Может ли протекать побочная реакция с присутствующими ионами Cl^-?

в) Уравнение Нернста

Для того чтобы оценить, в каком направлении будет самопроизвольно протекать реакция при данном составе реагентов, необходимо знать знак и величину $\Delta_r G$ при этом составе. Для расчета $\Delta_r G$ используется уравнение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \qquad (7)$$

где Q определяется следующим образом[1]):

$$a\,\mathrm{Ox_A} + b\,\mathrm{Red_B} \rightarrow a'\,\mathrm{Red_A} + b'\,\mathrm{Ox_B} \qquad Q = \frac{[\mathrm{Red_A}]^{a'}[\mathrm{Ox_B}]^{b'}}{[\mathrm{Ox_A}]^{a}[\mathrm{Red_B}]^{b}} \qquad (8)$$

Реакция протекает самопроизвольно при данных условиях, если $\Delta_r G < 0$. Этот критерий можно выразить через потенциалы заменой $E = -\Delta_r G/\nu F$ и $E^\circ = -\Delta_r G^\circ/\nu F$, что приводит к **уравнению Нернста**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \qquad (9)$$

Реакция самопроизвольна, если при данных условиях $E > 0$, что отвечает $\Delta_r G < 0$. При равновесии $E = 0$ и $Q = K$, так что уравнение (8) представляет собой очень важное соотношение между стандартным потенциалом реакции и константой равновесия при температуре T:

$$\ln K = \frac{\nu F E^\circ}{RT} \qquad (10)$$

В табл. 6.2 приведены значения K, отвечающие потенциалам в интервале от -2 до $+2$ В при $\nu = 1$ и 25°C. Из таблицы видно, что, хотя потенциалы для

[1]) В выражении для Q[X] следует рассматривать как молярные концентрации, взятые по отношению к стандартной молярной концентрации, равной 1 моль/л; таким образом, эти величины безразмерны и численно равна молярным концентрациям. Для реакций в газовой фазе относительные молярные концентрации заменяют на парциальные давления относительно стандартного давления $p^\circ = 1$ бар.

Таблица 6.2. Соотношение между значениями K и E°

E°, В	K
+2	10^{34}
+1	10^{17}
0	1
−1	10^{-17}
−2	10^{-34}

большинства реакций лежат в узком диапазоне от -2 до $+2$ В, значения соответствующих констант равновесия различаются более чем на 68 порядков.

Если рассматривать E в виде разности двух потенциалов точно так же, как E° в виде разности двух *стандартных* потенциалов, то потенциал каждой пары можно записать в виде уравнения, подобного уравнению (9), где Q определяется следующим образом:

$$a\,\mathrm{Ox} + \nu e^- \rightarrow a'\mathrm{Red} \qquad Q = \frac{[\mathrm{Red}]^{a'}}{[\mathrm{Ox}]^{a}} \qquad (11)$$

Следует отметить, что в выражении для Q отсутствуют электроны.

Потенциал реакции при произвольном составе реакционной смеси задается уравнением Нернста (9). Взаимосвязь между стандартным потенциалом и константой равновесия определяется уравнением (10).

Пример 6.3. ***Использование уравнения Нернста.***
Какова зависимость потенциала пары H^+/H_2 от pH при давлении водорода 1,00 бар и температуре 25°C?

Ответ. Рассмотрим полуреакцию восстановления $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.)$. Можно ожидать, что снижение концентрации ионов водорода (возрастание pH) приведет к уменьшению образования продуктов реакции и, значит, к возрастанию энергии Гиббса реакции и уменьшению потенциала. Уравнение Нернста для пары:

$$E(H^+, H_2) = E^\circ(H^+, H_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[H^+]^2} = \frac{RT \ln 10}{F} \lg [H^+] = -(59\ \text{мВ}) \cdot \text{pH}$$

Были использованы формулы $\ln(1/x) = -\ln x$ и $\ln x = (\ln 10) \lg x$. Таким образом, потенциал уменьшается на 59 мВ при увеличении pH на единицу. Заметим, что в нейтральном растворе (pH 7) $E(H^+/H_2) = -0{,}41$ В.

Вопрос 6.3. Чему равен потенциал восстановления MnO_4^- до Mn^{2+} в нейтральном (pH 7) растворе?

6.4. Кинетические факторы

Как уже отмечалось выше, термодинамика может дать только ответ на вопрос о самопроизвольности протекания реакции при данных условиях, или о *направлении*, в котором она может протекать. Термодинамика не отвечает на вопрос,

с какой скоростью идет самопроизвольная реакция. В данном разделе приводится информация, касающаяся скоростей окислительно-восстановительных реакций в растворе.

а) Перенапряжение

Отрицательная величина потенциала пары ион металла/металл указывает на то, что при стандартных условиях в водном растворе металл может восстановить ионы H^+ или любую другую пару с потенциалом, имеющим более положительное значение. Однако при этом нет никакой гарантии, что простой механизм этой реакции действительно будет реализован. Общих правил для предсказания скорости реакции нет, поскольку факторы, ответственные за это, чрезвычайно многообразны (см. гл. 14). Однако существует эмпирическое правило (но с некоторыми важными исключениями), что если потенциал пары ниже водородного потенциала более чем на 0,6 В (при данном значении pH), то восстановление ионов водорода до H_2 протекает с заметной скоростью. Подобным образом пары, потенциалы которых при данном pH больше потенциала O_2, H^+/H_2O более чем на 0,6 В, окисляют воду.

Дополнительный потенциал 0,6 В — это еще один пример перенапряжения, т. е. потенциала, который необходимо приложить дополнительно к потенциалу нулевого тока (равновесному потенциалу), чтобы реакция пошла с заметной скоростью. Перенапряжение имеет сложную природу и зависит от деталей механизма реакции. Оно также зависит от изотопного состава участников реакции. Например, концентрирование (при электролизе) D_2O в промышленности основано на том, что перенапряжение реакции образования D_2 больше, чем H_2.

Существование перенапряжения объясняет, почему некоторые металлы выделяют водород из кислот, но не из воды. Такие металлы (включая железо и цинк) имеют отрицательные стандартные потенциалы, но эти потенциалы не достаточно низки для достижения необходимого перенапряжения, чтобы восстановить H^+ в нейтральном растворе (см. пример ниже). Однако разность $E(H^+, H_2) - E(Fe^{2+}, Fe)$ можно увеличить, если повысить $E(H^+, H_2)$ путем понижения pH с 7 до более низких значений (т. е. делая раствор более кислым). Когда разница потенциалов превысит 0,6 В, восстановление ионов H^+ металлом протекает с ощутимой скоростью.

Реакция восстановления протекает с заметной скоростью только в том случае, если разность потенциалов двух окислительно-восстановительных пар превышает некоторое определенное значение, называемое перенапряжением.

Пример 6.4. ***Необходимость учета перенапряжения.***

Вероятен ли процесс быстрого окисления железа до $Fe^{2+}(aq)$ водой при 25°C?

Ответ. Нужно оценить разность потенциалов двух пар при pH 7. Уравнение Нернста для водородной пары (при давлении водорода ~1 бар) было получено в примере 6.3, при pH 7,0 оно дает $E \approx -0{,}41$ В. Уравнение Нернста для пары железа:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(тв.) \qquad E = -0{,}44\ \text{В} + \frac{1}{2}(0{,}059\ \text{В}) \lg[Fe^{2+}]$$

Если концентрация ионов Fe^{2+} равна 1 моль/л, $E \approx -0{,}44$ В. Хотя потенциал отрицателен и по абсолютной величине превышает потенциал водородной пары в данных условиях, но разность потенциалов недостаточна (0,03 В < 0,6 В), чтобы выделение водорода шло с заметной скоростью. Малая величина разности потенциалов предполагает, что реакция пойдет медленно.

Вопрос 6.4. Магний с чистой поверхностью может быстро окисляться в воде при 25°C и pH 7. Находится ли значение E этой реакции в соответствии с представлением о перенапряжении, изложенным в тексте?

б) Перенос электрона

В некоторых случаях существование перенапряжения можно объяснить с точки зрения механизма реакции. Перенос электрона в объеме раствора часто протекает по механизму **внешнесферного электронного переноса**, при котором в координационной сфере ионов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции, происходят минимальные изменения. Этот процесс изображен на рис. 6.6: можно представить, что перенос электрона происходит в тот момент, когда две комплексные частицы сталкиваются между собой в растворе, и контакт между их координационными сферами обеспечивает путь для миграции электрона[1]. В таких процессах координационная сфера иона не затрагивается, и реакция сопровождается лишь незначительным изменением межатомных расстояний металл–лиганд. Электронный перенос подобного рода может протекать быстро, часто скорость реакции пропорциональна экспоненте разности стандартных потенциалов двух пар. Таким образом, чем более благоприятно равновесие, тем быстрее реакция. Количественная зависимость обсуждается в разд. 14.13. Один из методов изучения механизмов неорганических реакций изложен в дополнении 6.1.

Другой простейший случай — это **внутрисферный перенос электрона**, при котором происходит изменение состава координационной сферы комплекса. Классическим примером служит реакция восстановления $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ионами $Cr^{2+}(aq)$:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}(aq) + [Cr(OH_2)_6]^{2+}(aq) + 5H_2O(ж.) + 5H^+(aq) \rightarrow [Co(OH_2)_6]^{2+}(aq) + [Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}(aq) + 5NH_4^+(aq)$$

Поскольку известно, что замещение NH_3 или Cl^- у иона Co(III) — процесс медленный, замещение лигандов должно произойти лишь после образования лабильного комплекса Co(II). Тот факт, что в продукте реакции Cl^- координирован с Cr(III), указывает, что мостиковый атом Cl вовлечен в механизм реакции, поскольку введение Cl^- в координационную сферу акваиона Cr(III) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ — процесс очень медленный (рис. 6.7). Для реакций подобного типа часто наблюдается следующая закономерность: реакция протекает тем быстрее, чем больше разница в стандартных потенциалах пар.

Некомплементарной окислительно-восстановительной реакцией называют реакцию, в которой степени окисления окислителя и восстановителя изменяются неодинаково. Такие реакции, как правило, медленные, так как они не могут произойти в результате одного переноса электрона. Реакция может

[1] Терминология, используемая в данном разделе, поясняется в разд. 7.1.

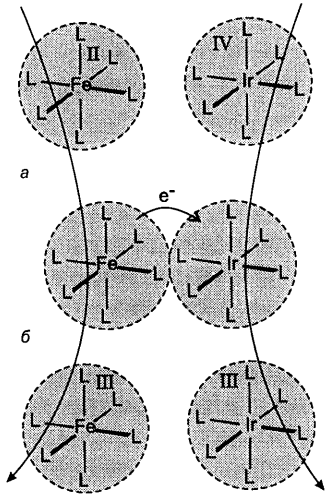


Рис. 6.6. Схематическое представление внешнесферной окислительно-восстановительной реакции: ***а*** — реагирующие ионы диффундируют друг к другу через растворитель, и в тот момент, когда они находятся в контакте, происходит перенос электрона от одного иона к другому; ***б*** — продукты затем диффундируют друг от друга. В результате реакции координационное окружение ионов остается неизменным (изображено в виде заштрихованных сфер). Поскольку меняется радиус центрального иона металла, то могут происходить небольшие изменения длин связей металл–лиганд.

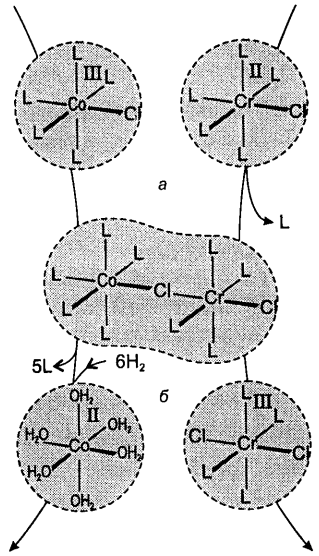


Рис. 6.7. Схематическое представление внутрисферной окислительно-восстановительной реакции: ***а*** — реагирующие ионы диффундируют друг к другу, и в тот момент, когда они находятся в контакте, происходит реакция замещения лиганда, при этом образуется частица с мостиковым лигандом; ***б*** — затем мостиковый лиганд переходит от одного комплекса к другому (вместе со всеми своими электронами, как $:Cl^-$ в этом примере), одновременно происходит перенос электрона и соответствующее изменение степени окисления атомов металла. В данном примере образуется лабильный комплекс Co(II), и он быстро обменивается лигандами с растворителем.

быть медленной, если какая-либо из ее стадий протекает медленно или мала концентрация интермедиата, определяющего скорость реакции.

Некомплементарные реакции характерны для окисления оксоанионов *p*-элементов ионами *d*-металлов, так как степени окисления элемента в таких оксоанионах часто различаются на две единицы (например, в NO_2^- степень окисления азота +3, а в NO_3^- — +5), тогда как окисление и восстановление ионов *d*-металлов обычно протекают по одноэлектронному механизму. Даже если общее изменение степени окисления равно 1, реакция может протекать не в одну стадию. Например, окисление сульфит-ионов SO_3^{2-} (степень окисления серы +4) до дитионат-ионов $S_2O_6^{2-}$ (степень окисления серы +5) ионами Fe^{3+} протекает в две стадии. Сначала Fe(III) окисляет сульфит-ион до радикала, который затем димеризуется:

$$2(\cdot SO_3^-)(aq) \rightarrow S_2O_6^{2-}(aq)$$

Одноэлектронные процессы могут протекать по внутри- или внешнесферному механизму; некомплементарные реакции включают более одной стадии.

в) Эмпирические обобщения

Реакции с участием оксоанионов, как правило, протекают по внутрисферному механизму. Экспериментально был обнаружен ряд закономерностей. Например, было найдено, что *чем выше степень окисления элемента в оксоанионе, тем медленнее он восстанавливается*. Ниже приведены два примера этой закономерности для скоростей реакций:

$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$$

и

$$ClO_4^- < SO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$$

Радиус центрального атома также играет важную роль. Было найдено, что *чем меньше центральный атом, тем меньше скорость восстановления*:

$$ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$$

Скорость реакций с участием иодат-ионов высока, равновесие устанавливается настолько быстро, что их используют при титровании.

Третье очень полезное эмпирическое правило состоит в том, что *реакции с участием двухатомных молекул протекают медленно*. Так, реакции, в которых в качестве продуктов или реагентов участвуют O_2, N_2 и H_2, протекают по сложным, многоступенчатым механизмам и обычно довольно медленны.

Чем выше степень окисления и чем меньше радиус элемента в оксоанионе, тем медленнее идет его восстановление; реакции, в которых образуются и расходуются двухатомные молекулы, как правило, протекают медленно.

Дополнение 6.1. *Циклическая вольтамперометрия*

При исследовании неорганических реакций часто очень важно определить частицы (акваионы, комплексы и т. д.), принимающие участие в окислительно-восстановительных реакциях, а также установить интермедиаты. Метод, который стал пользоваться популярностью среди неоргаников, называется *циклическая вольтамперометрия* (рис. Д6.1).

В циклической вольтамперометрии используется небольшой «рабочий электрод» диаметром 1–2 мм. Протекающий через электрод ток ограничен скоростью, с которой электрохимически активные частицы могут диффундировать к нему. Эксперимент проводят в трехэлектродной ячейке, в которой потенциал рабочего платинового электрода поддерживается постоянным по отношению к электроду сравнения путем контроля тока через вспомогательный электрод. Зависимость потенциала рабочего электрода от времени имеет пилообразный

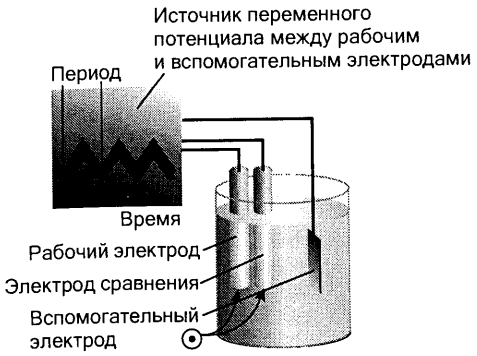


Рис. Д6.1. Схема эксперимента циклической вольтамперометрии. Каждый период изменяемого со временем потенциала (первый период обозначен вертикальными линиями) отвечает одному полному циклу циклической вольтамперограммы (на двух следующих рисунках).

характер. *Циклическая вольтамперограмма* — это кривая, которая показывает изменение тока, проходящего через электрод, при линейном возрастании, а затем линейном убывании потенциала. На рис. Д6.2 показана циклическая вольтамперограмма на платиновом электроде раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

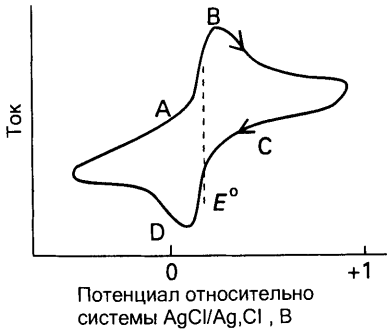


Рис. Д6.2. Типичная циклическая вольтамперограмма. Описание точек приводится в тексте.

Эксперимент начинается с установки потенциала на высокое катодное (отрицательное) значение (левая часть рис. Д6.2). После некоторого периода времени все ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ вблизи рабочего электрода восстановятся до $[Fe(CN)_6]^{4-}$. При этом через ячейку течет очень маленький ток, так как концентрация окисленных частиц вблизи электрода крайне мала. Затем начинают постепенно изменять потенциал. Когда потенциал приближается к значению E° пары, на поверхности электрода начинается окисление $[Fe(CN)_6]^{4-}$. В результате в точке, отмеченной на рисунке буквой A, начинает течь ток, поскольку некоторое количество комплекса железа(II) окисляется до железа(III). Когда потенциал превышает значение E°, достигаются условия, при которых все комплексные частицы около электрода окисляются до железа(III). Тогда у электрода устанавливается дефицит окисляемых частиц железа(II) (точка B), и ток опять падает, поскольку он ограничен диффузией окисляемого комплекса железа(II) из раствора к поверхности электрода. В результате ток опять становится небольшим при высоком положительном потенциале (правая часть

рисунка). Около точки, отвечающей E° пары (но не точно в ней), на кривой ток–напряжение существует максимум.

Когда уровень тока достигает наинизшего значения (справа на рисунке), направление изменения потенциала переключается на противоположное. При уменьшении потенциала ток начинает течь в обратном направлении (точка C на рисунке). Оставшаяся часть вольтамперограммы повторяет в обратном направлении кривую первой половины цикла. Следует отметить, что пик тока (точка B) в первой половине цикла расположен правее (т. е. соответствует более положительному потенциалу), чем во второй (точка D). Положение этих пиков отражает тот факт, что концентрация продуктов начинает снижаться только после прохождения равновесного потенциала E°. В любом случае пик появляется по ту сторону от значения E°, в которую происходит изменение потенциала. Значение потенциала E° расположено между пиками, поэтому легко распознать пару, которая ответственна за происхождение данных пиков. На рисунке $E^\circ = +0{,}36$ В, что отвечает паре $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Разницу потенциалов между положениями пиков тока в двух половинах цикла можно вычислить теоретически, если реакция переноса электрона протекает быстро, а пара обратима (в том смысле, что концентрации на поверхности электрода быстро достигают величин, определяемых уравнением Нернста). Если перенос электрона на электроде осуществляется медленно, то пиковые значения тока удалены друг от друга больше, чем в случае обратимого процесса, и, таким образом, циклическая вольтамперометрия дает также информацию о кинетике переноса электронов.

В некоторых случаях реакция в одном направлении простая, а в обратном — сложная. Например, при окислении RCO_2^- образуется радикал $RCO_2\cdot$, который быстро распадается на $R\cdot$ и CO_2. В результате такого распада окисление становится необратимым. Ни $R\cdot$, ни CO_2 не восстанавливаются при потенциале, близком к стандартному потенциалу RCO_2^-. Для такой пары, как эта, на циклической вольтамперограмме появляется «волна», отвечающая окислению, однако «волна», соответствующая восстановлению, в интервале потенциалов вблизи E° отсутствует (рис. Д6.3).

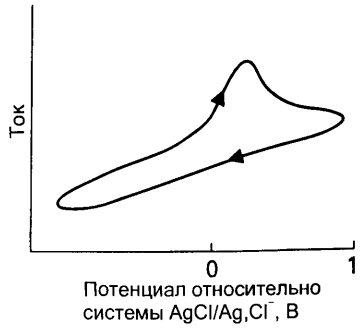


Рис. Д6.3. Циклическая вольтамперограмма для реакции, которая в одном направлении простая, а в обратном — сложная. Волна восстановления отсутствует.

Окислительно-восстановительная пара, участвующая в процессе переноса электрона, характеризуется пиками вблизи E°, что можно использовать для идентификации реакции, ответственной за перенос электронов, и для измере-

ния потенциала восстановления данной пары. Быстро или нет протекает реакция на электроде, можно определить по расстоянию между анодным и катодным пиками. Отсутствие пика в одном из направлений показывает, что продукт электродной реакции претерпевает достаточно быстрое химическое превращение до того, как потенциал начинает изменяться в обратном направлении. Нередко можно получить пик в обратной половине цикла при увеличении скорости сканирования потенциала. Появление пика в этом случае подразумевает, что цикл изменения пстенциала завершается быстрее, чем необратимая реакция, и, значит, момент появления пика можно связать со скоростью этой реакции.

Циклическую вольтамперометрию можно использовать для идентификации происходящей на электродах реакции переноса электрона и для решения вопроса о том, является ли она электрохимически обратимой или нет. В действительности получаемые данные позволяют сделать и ряд других выводов. Этот метод является очень эффективным инструментом для определения механизмов окислительно-восстановительных реакций.

Рекомендуемая литература

Rieger P. H., Electrochemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1987.
Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical methods. Wiley, New York, 1980.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ В ВОДЕ

Молекула или ион в растворе могут быть разрушены в результате процессов окисления или восстановления, вызванных другими частицами, присутствующими в растворе. Таким образом, оценивая устойчивость частиц в растворе, необходимо помнить обо всех присутствующих в растворе потенциальных реагентах: растворителе, других растворенных веществах, растворе как таковом и растворенном в нем кислороде. Далее рассмотрены типы реакций, которые протекают из-за термодинамической неустойчивости растворенного вещества. Будет затронут и вопрос о скоростях реакций, однако наблюдаемые закономерности в целом менее систематичны, чем закономерности, характеризующие термодинамическую устойчивость растворенных веществ.

6.5. Реакции с участием воды

Вода может выступать в качестве окислителя. В этом случае она восстанавливается до H_2:

$$2H_2O(ж.) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) + 2OH^-(aq)$$

Однако потенциал, требуемый для восстановления ионов гидроксония, имеет менее отрицательное значение:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) \qquad E = -(0{,}059\ В) \cdot pH \qquad (12)$$

Именно эту реакцию химики имеют в виду, когда говорят о «восстановлении воды». Для того чтобы вывести это выражение, нужно принять парциальное

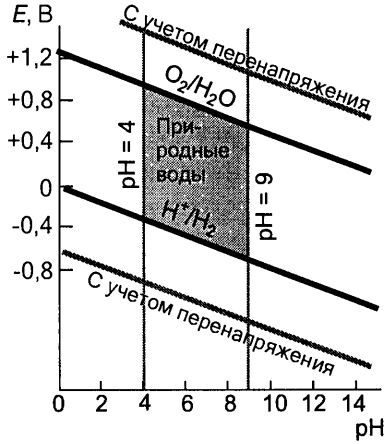


Рис. 6.8. Область устойчивости воды. Вертикальная ось представляет собой потенциал окислительно-восстановительной пары в воде: частицы с потенциалом, превышающим самую верхнюю линию, могут окислять воду, а частицы с потенциалом, попадающим ниже самой нижней линии, могут восстанавливать воду. Серые линии обозначают границы с учетом перенапряжения, а вертикальные линии показывают границы значений pH природной воды. Таким образом, заштрихованная область представляет собой область устойчивости природных вод.

давление водорода равным 1 бар и $\nu = 2$ в уравнении Нернста. Вода может также играть роль восстановителя, в этом случае она окисляется до O_2:

$$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.) \qquad E = 1{,}23\ В - (0{,}059\ В) \cdot pH \qquad (13)$$

Для того чтобы получить из уравнения Нернста зависимость потенциала от pH, нужно принять парциальное давление кислорода равным 1 бар и $\nu = 4$. Изменение этих потенциалов в зависимости от pH показано на рис. 6.8 (остальные детали рисунка объясняются ниже). Частицы, которые устойчивы в воде, должны иметь потенциалы, расположенные по величине между потенциалами описанных выше процессов.

а) Окисление водой

Реакция взаимодействия металлов с водой или раствором кислоты в воде — это окисление металла водой или ионами водорода, поскольку суммарная реакция представляет собой один из следующих процессов (аналогичные уравнения могут быть записаны и для ионов металла с более высокими зарядами):

$$M(тв.) + H_2O(ж.) \rightarrow M^+(aq) + \frac{1}{2}H_2(г.) + OH^-(aq)$$

$$M(тв.) + H^+(aq) \rightarrow M^+(aq) + \frac{1}{2}H_2(г.)$$

Эти реакции термодинамически благоприятны, когда M — металл s-блока периодической системы (кроме бериллия) или металл из первого ряда переходных металлов с 4-й по 7-ю группу (Ti, V, Cr, Mn). Множество других металлов также участвуют в подобных реакциях, при этом переносится разное число электронов. Пример из 3-й группы:

$$2Sc(тв.) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Sc^{3+}(aq) + 3H_2(г.)$$

Если стандартный потенциал восстановления иона металла до металла отрицательный, то металл должен окисляться в 1 М растворе кислоты с выделением

водорода. Однако реакция может идти медленно, в этом случае, как уже объяснялось, нужно учитывать роль перенапряжения.

Хотя взаимодействие магния и алюминия с влажным воздухом протекает самопроизвольно, оба металла можно годами использовать в присутствии воды и кислорода. Они сохраняются, так как **пассивируются**, т. е. защищаются от реакции непроницаемой пленкой оксида. Оксид магния и оксид алюминия образуют предохраняющую пленку на поверхности соответствующего металла. Подобного рода пассивация происходит с железом, медью и цинком. Процесс анодирования металла, в котором металл выступает в качестве анода (электрода, который окисляется) в электролитической ячейке, заключается в частичном окислении металла, в результате которого на его поверхности образуется ровная плотная предохраняющая пленка. Анодирование особенно эффективно для защиты алюминия.

б) Восстановление водой

Высокое положительное значение потенциала в уравнении (13) показывает, что кислая вода является плохим восстановителем и восстанавливает только сильные окислители. К последним относится ион $Co^{3+}(aq)$, для которого $E°(Co^{3+}, Co^{2+}) = +1{,}92$ В. Он восстанавливается водой с выделением O_2:

$$4Co^{3+}(aq) + 2H_2O(ж.) \rightarrow 4Co^{2+}(aq) + O_2(г.) + 4H^+(aq) \qquad E° = +0{,}69 \text{ В}$$

Величина $E°$ этой реакции близка к перенапряжению, необходимому для протекания реакции с заметной скоростью. Поскольку в ходе реакции образуются ионы H^+, то окислению способствует понижение кислотности раствора, так как уменьшение концентрации ионов H^+ сдвигает равновесие в сторону образования продуктов.

Только немногие сильные окислители (еще один пример — Ag^{2+}) могут окислять воду достаточно быстро, чтобы O_2 выделялся с заметной скоростью: многими реагентами необходимое перенапряжение не достигается. Действительно, стандартный потенциал, превышающий +1,23 В, встречается лишь у нескольких окислительно-восстановительных пар, обычно используемых в качестве окислителей в водных растворах. Среди них Ce^{4+}/Ce^{3+} (+1,76 В), кислый раствор дихромата $Cr_2O_7^{2+}/Cr^{3+}$ (+1,38 В) и кислый раствор перманганата MnO_4^-/Mn^{2+} (+1,51 В). Причина высокого энергетического барьера реакции заключается в необходимости переноса четырех электронов и образовании двойной связи кислород–кислород.

Известно, что скорости окислительно-востановительных реакций часто определяются процессом образования связи кислород–кислород, поэтому сложной задачей, стоящей перед химиками-неорганиками, остается поиск хорошего катализатора образования O_2. Некоторый прогресс был достигнут при использовании комплексов рутения. В число известных в настоящий момент катализаторов входят относительно плохо изученные покрытия, наносимые на поверхность анодов ячеек для промышленного электролиза воды. Другой тип катализаторов — это ферментативные центры фотосинтеза растений. Основу этих систем составляют ионы марганца, степень окисления которого может

варьироваться в широких пределах (известно, что в ферментативных центрах он может существовать в четырех различных степенях окисления) (см. разд. 19.11). Несмотря на то что природные процессы элегантны и эффективны, они также и сложны, и биохимики и бионеорганики только начинают постепенно понимать механизм процесса фотосинтеза.

Вода может быть восстановителем (т. е. окисляться другими веществами), если превышается перенапряжение.

в) Область устойчивости воды

Восстановители, которые могут быстро восстанавливать воду до H_2, или окислители, способные быстро окислить воду до O_2, не могут существовать в водном растворе. **Область устойчивости** воды, выделенная цветом на рис. 6.8, представляет собой интервалы значений pH и потенциала, при которых вода термодинамически устойчива и к окислению, и к восстановлению.

Верхняя и нижняя границы области устойчивости определяются путем нахождения зависимости E от pH для соответствующих полуреакций. Таким образом, любая частица с потенциалом выше, чем получаемый по уравнению (13), может окислить воду с образованием O_2. Отсюда следует, что это выражение определяет верхнюю границу области устойчивости. Аналогично, восстановление $H^+(aq)$ до H_2 может вызвать любая окислительно-восстановительная пара с потенциалом, который более отрицателен, чем определяемый по уравнению (12). Значит, это выражение определяет нижнюю границу области устойчивости.

Окислительно-восстановительные пары, которые термодинамически неустойчивы в воде, расположены вне пределов, задаваемых наклонными линиями на рис. 6.8. Пара содержит или слишком сильный восстановитель (лежит ниже линии образования H_2), или слишком сильный окислитель (лежит выше линии образования O_2). Область устойчивости «природной» воды показана двумя дополнительными вертикальными линиями при pH 4 и 9, которые обозначают пределы pH, типичные для озер и рек. Как будет показано в разд. 6.10, диаграммы, подобные приведенной на рисунке, широко используются в геохимии.

Область устойчивости воды показывает область pH и потенциалов, при которых окислительно-восстановительные пары не окисляются и не восстанавливаются водой.

6.6. Диспропорционирование

Поскольку $E°(Cu^+, Cu) = +0{,}52$ В, $E°(Cu^{2+}, Cu^+) = +0{,}16$ В, и оба потенциала лежат в пределах области устойчивости воды, то ионы Cu^+ не окисляются и не восстанавливаются водой. Однако ион Cu(I) неустойчив в водном растворе, так как претерпевает **диспропорционирование**, т. е. окислительно-восстановительную реакцию, в которой степень окисления одного и того же элемента одновременно повышается и понижается. Другими словами, элемент,

претерпевающий диспропорционирование, служит сам себе и окислителем, и восстановителем:

$$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(тв.)$$

Эта реакция представляет собой разность следующих полуреакций:

$$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(тв.) \qquad E^\circ = +0{,}52\ В$$
$$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq) \qquad E^\circ = +0{,}16\ В$$

Диспропорционирование протекает самопроизвольно, так как $E^\circ = (0{,}52\ В) - (0{,}16\ В) = +0{,}36\ В$. Можно получить количественную характеристику равновесия, используя уравнение (10) с $\nu = 1$. В результате получается $K = 1{,}36 \cdot 10^6$ при 298 К.

Хлорноватистая кислота тоже диспропорционирует:

$$5HClO(aq) \rightarrow 2Cl_2(г.) + ClO_3^-(aq) + 2H_2O(ж.) + H^+(aq)$$

Эта окислительно-восстановительная реакция является разностью двух полуреакций:

$$4HClO(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2Cl_2(г.) + 4H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1{,}63\ В$$
$$ClO_3^-(aq) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightarrow HClO(aq) + 2H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1{,}43\ В$$

Суммарный $E^\circ = (1{,}63\ В) - (1{,}43\ В) = +0{,}20\ В$, что означает $K = 3 \cdot 10^{13}$ при 298 К.

Пример 6.5. ***Оценка возможности диспропорционирования.***
Покажите, что манганат(VI)-ионы неустойчивы в кислом водном растворе по отношению к диспропорционированию на Mn(VII) и Mn(II).

Ответ. Общая реакция должна включать в себя восстановление одного Mn(VI) до Mn(II), сбалансированное окислением четырех Mn(VI) до Mn(VII). Следовательно, уравнение реакции:

$$5HMnO_4^-(aq) + 3H^+(aq) \rightarrow 4MnO_4^-(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(ж.)$$

Эту реакцию можно представить в виде разности двух восстановительных полуреакций:

$$HMnO_4^-(aq) + 7H^+(aq) + 4e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1{,}63\ В$$
$$4MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 4HMnO_4^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}90\ В$$

Разность стандартных потенциалов составляет +0,73 В, так что диспропорционирование протекает практически полностью ($K = 10^{50}$ при 298 К, так как $\nu = 4$). Практический вывод состоит в том, что в кислом растворе нельзя получить высокие концентрации ионов MnO_4^{2-}, для их стабилизации необходимо использовать щелочной раствор.

Вопрос 6.5. Стандартные потенциалы пар Fe^{2+}/Fe и Fe^{3+}/Fe^{2+} составляют соответственно −0,41 В и +0,77 В. Может ли Fe^{2+} диспропорционировать при стандартных условиях?

Обратной по отношению к диспропорционированию является реакция **сопропорционирования.** При сопропорционировании две частицы, содержащие один и тот же элемент в различных степенях окисления, образуют продукт, в котором данный элемент находится в промежуточной степени окисления. Например:

$$Ag^{2+}(aq) + Ag(тв.) \rightarrow 2Ag^+(aq) \qquad E^\circ = +1{,}18\ В$$

Большое положительное значение потенциала указывает на то, что Ag(II) и Ag(0) полностью превращаются в водном растворе в Ag(I) ($K = 1 \cdot 10^{20}$ при 298 К).

Медь(I) и хлорноватистая кислота диспропорционируют в растворе; Ag(II) претерпевает сопропорционирование.

6.7. Окисление атмосферным кислородом

Необходимо учитывать возможность реакции между растворенным веществом и растворенным в воде кислородом (уравнение (13)), если раствор содержат в открытом сосуде или он каким-либо другим образом соприкасался с воздухом. В качестве примера можно рассмотреть раствор, содержащий ионы Fe^{2+}. Стандартный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} составляет +0,77 В, он расположен в пределах области устойчивости воды, т. е. ион Fe^{2+} должен быть устойчив в воде. Более того, можно сделать вывод, что окисление металлического железа ионами $H^+(aq)$ не должно идти дальше Fe(II), так как окисление до Fe(III) не протекает самопроизвольно при стандартных условиях. Однако картина существенно меняется в присутствии O_2. В действительности Fe(III) является самой распространенной формой железа в земной коре, и бóльшая часть железа в осадочных породах, которые отлагались из водных растворов, присутствует в виде Fe(III). Реакция

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(г.) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(ж.)$$

представляет собой разность двух полуреакций:

$$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.) \qquad E = +1{,}23\ В - (0{,}059\ В) \cdot pH$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}77\ В$$

Это означает, что $E^\circ = +0{,}46$ В и окисление Fe^{2+} кислородом протекает самопроизвольно (при pH 0). Однако потенциал реакции +0,46 В меньше величины перенапряжения, поэтому реакция окисления водного раствора Fe(II) на воздухе в отсутствие катализатора протекает медленно. При pH 7 $E = (0{,}82\ В) - (0{,}77\ В) = +0{,}05\ В$ и реакция термодинамически еще менее вероятна. В результате можно использовать водные растворы Fe^{2+} в лаборатории без каких-либо особых предосторожностей, если поддерживать слабокислую среду.

Пример 6.6. ***Оценка значимости окисления кислородом воздуха.***
Окисление медных кровлей до соединения, имеющего характерный зеленый цвет, является еще одним примером окисления кислородом воздуха во влажной среде. Оцените потенциал окисления меди кислородом.

Ответ. Полуреакции восстановления следующие:

$$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.) \qquad E = +1{,}23\ В - (0{,}059\ В) \cdot pH$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(тв.) \qquad E^\circ = +0{,}34\ В$$

Разница составляет $E^\circ = +0{,}89$ В при pH 0 и +0,48 В при pH 7, таким образом, атмосферное окисление по реакции

$$2Cu(тв.) + O_2(г.) + 4H^+(aq) \rightarrow 2Cu^{2+}(aq) + 2H_2O(ж.)$$

в кислой среде протекает самопроизвольно. Тем не менее в реальности медные кровли существуют: их знакомая зеленая поверхность представляет собой инертный практически непроницаемый слой гидратированных карбоната и сульфата меди(II), образовавшихся благодаря окислению меди в присутствии содержащихся в атмосфере CO_2 и SO_2. Вблизи моря на поверхности медных кровель образуется также некоторое количество хлорида меди.

Вопрос 6.6. Стандартный потенциал перехода сульфат-иона SO_4^{2-} в $SO_2(aq)$ по реакции $SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(aq) + 2H_2O(ж.)$ составляет +0,16 В. Какова ожидаемая с термодинамической точки зрения «судьба» SO_2 в тумане или облаках?

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ О ПОТЕНЦИАЛАХ В ВИДЕ ДИАГРАММ

Существует несколько полезных представлений в виде диаграмм данных по относительной термодинамической стабильности групп частиц, в которых один элемент существует в различных степенях окисления. Далее описаны два из них. *Диаграммы Латимера* представляют собой удобный инструмент обобщения количественных данных для конкретного элемента. *Диаграммы Фроста* полезны для качественного описания относительной устойчивости частиц, содержащих элемент в различных степенях окисления. Они будут часто использоваться в последующих главах, чтобы нагляднее представить смысл закономерностей в изменении окислительно-восстановительных свойств элементов в различных группах. Однако для расчетов более удобными являются диаграммы Латимера, а также другие подробные таблицы стандартных потенциалов.

6.8. Диаграммы Латимера

В **диаграмме Латимера** для элемента численные значения стандартных потенциалов (в вольтах) пишут над горизонтальной линией, которая соединяет частицы, содержащие элемент в различных степенях окисления. Частица, соответствующая максимальной степени окисления, расположена слева. При переходе слева направо вдоль диаграммы степени окисления элемента последовательно убывают. Диаграммы Латимера обобщают огромное количество информации и показывают взаимосвязь между различными степенями окисления элемента в ясной и компактной форме.

Например, диаграмма Латимера для хлора в кислом растворе выглядит так:

$$\underset{+7}{ClO_4^-} \xrightarrow{+1{,}20} \underset{+5}{ClO_3^-} \xrightarrow{+1{,}18} \underset{+3}{HClO_2} \xrightarrow{+1{,}65} \underset{+1}{HClO} \xrightarrow{+1{,}63} \underset{0}{Cl_2} \xrightarrow{+1{,}36} \underset{-1}{Cl^-}$$

Как в этом примере, степени окисления иногда пишут под (или над) частицами. Запись

$$ClO_4^- \xrightarrow{+1{,}20} ClO_3^-$$

означает

$$ClO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1{,}20\ В$$

Подобным образом

$$HClO \xrightarrow{+1{,}63} Cl_2$$

означает

$$2HClO(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Cl_2(г.) + 2H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1{,}63\ В$$

Как видно из этого примера, при переходе от диаграммы Латимера к соответствующим полуреакциям, как правило, необходимо уравнять реакцию по элементам, используя частицы, присутствующие в кислом водном растворе (H^+ и H_2O). Затем проводят уравнивание заряда путем включения в реакцию соответствующего числа электронов. Стандартному состоянию для этой пары соответствует pH 0.

В щелочном водном растворе (pH 14) диаграмма Латимера для хлора выглядит следующим образом:

$$ClO_4^- \xrightarrow{+0{,}37} ClO_3^- \xrightarrow{+0{,}30} ClO_2^- \xrightarrow{+0{,}68} ClO^- \xrightarrow{+0{,}42} Cl_2 \xrightarrow{+1{,}36} Cl^-$$
$$ClO^- \xrightarrow{+0{,}89} Cl^-$$

Следует отметить, что величина потенциала для пары Cl_2/Cl^- точно такая же, как в кислом растворе, так как в полуреакции не участвуют протоны. В щелочной среде основными частицами, присутствующими в растворе, являются OH^- и H_2O. Эти частицы используются для уравнивания полуреакций. В качестве примера можно привести полуреакцию для пары ClO^-/Cl_2 в щелочном растворе:

$$2ClO^-(aq) + 2H_2O(ж.) + 2e^- \rightarrow Cl_2(г.) + 4OH^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}42\ В$$

Стандартное состояние для этой реакции pOH 0, что соответствует pH 14.

Диаграмма Латимера изображает стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в виде схемы: степень окисления элемента уменьшается при переходе слева направо, численное значение E° в вольтах пишут над линией, соединяющей частицы, которые входят в данную пару.

а) Частицы, не расположенные рядом в диаграмме Латимера

Приведенная выше диаграмма Латимера включает в себя стандартный потенциал двух расположенных не рядом друг с другом частиц (пара ClO^-/Cl^-). Эта информация является излишней, но часто для удобства включается в диаграмму для наиболее распространенных пар. При расчете стандартного потенциала для не соседних в диаграмме частиц (если он не задан специально) используется уравнение (5) ($\Delta_r G^\circ = -\nu F E^\circ$) и тот факт, что суммарная $\Delta_r G^\circ$ двух последовательных реакций является суммой отдельных величин:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^{\circ\prime} + \Delta_r G^{\circ\prime\prime}$$

Для того чтобы найти стандартный потенциал сложного процесса, индивидуальные величины E° переводятся в $\Delta_r G^\circ$ умножением на соответствующий множитель $-\nu F$, затем складываются вместе и сумма переводится обратно в E° делением на $-\nu F$ для общего числа переносимых электронов:

$$-\nu F E^\circ = -\nu' F E^{\circ\prime} - \nu'' F E^{\circ\prime\prime}$$

Поскольку множители $-F$ сокращаются и $\nu = \nu' + \nu''$, в итоге получается

$$E^\circ = \frac{\nu' E^{\circ\prime} + \nu'' E^{\circ\prime\prime}}{\nu' + \nu''} \qquad (14)$$

Стандартный потенциал пары, которая включает частицы, расположенные не рядом друг с другом в диаграмме Латимера, можно вычислить, переводя значения потенциалов в стандартные энергии Гиббса; в качестве альтернативы используется непосредственно уравнение (14).

Пример 6.7. ***Расчет E° для окислительно-восстановительных пар, не содержащих частицы, расположенные рядом в диаграмме Латимера.***
Используя диаграмму Латимера, вычислите значение E° для процесса восстановления HClO в Cl^- в кислом водном растворе.

Ответ. Степень окисления хлора изменяется от +1 до 0 в первой стадии ($\nu' = 1$) и от 0 до −1 ($\nu'' = 1$) в следующей стадии. На основании диаграммы Латимера, приведенной выше в тексте, можно записать

$$HClO(aq) + H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(г.) + H_2O(ж.) \qquad E^{\circ\prime} = +1,63\ В$$

$$\frac{1}{2}Cl_2(г.) + e^- \rightarrow Cl^-(aq) \qquad E^{\circ\prime\prime} = +1,36\ В$$

Поскольку $\nu' = 1$ и $\nu'' = 1$, значит $\nu = 2$. Следовательно, стандартный потенциал пары $HClO/Cl^-$ равен

$$E^\circ = \frac{E^{\circ\prime} + E^{\circ\prime\prime}}{2} = \frac{1,63\ В + 1,36\ В}{2} = +1,50\ В$$

Вопрос 6.7. Вычислите значение E° для процесса восстановления ClO_3^- до HClO в кислом водном растворе.

б) Диспропорционирование

Рассмотрим диспропорционирование

$$2M^+(aq) \rightarrow M(тв.) + M^{2+}(aq)$$

Эта реакция самопроизвольна, если $E^\circ > 0$. Чтобы проанализировать этот критерий с точки зрения диаграммы Латимера, нужно выразить общую реакцию в виде разности двух полуреакций:

$$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(тв.) \qquad E^\circ(пр.)$$

$$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq) \qquad E^\circ(л.)$$

Обозначения (л.) и (пр.) относятся к положению (слева или справа) пар на диаграмме Латимера (частицы, содержащие элемент в более высокой степени окисления, располагаются слева). Стандартный потенциал суммарной реакции равен

$$E^\circ = E^\circ(пр.) - E^\circ(л.) \qquad (15)$$

он положителен, если $E^\circ(пр.) > E^\circ(л.)$. Можно сделать вывод, что *диспропорционирование частицы на две соседние с ней на диаграмме Латимера термодинамически выгодно, если потенциал справа от частицы больше, чем слева.*

Примером служит H_2O_2, которая при низких значениях pH диспропорционирует на O_2 и H_2O:

$$O_2 \xrightarrow{+0,70} H_2O_2 \xrightarrow{+1,76} H_2O$$

Для проверки можно записать две полуреакции:

$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(ж.) \qquad E^\circ = +1,76\ В$$

$$O_2(г.) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq) \qquad E^\circ = +0,70\ В$$

и найти их разность:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(ж.) + O_2(г.) \qquad E^\circ = +1,06\ В$$

Поскольку $E^\circ > 0$, то диспропорционирование протекает самопроизвольно.

Диспропорционирование частицы на две соседние с ней на диаграмме Латимера термодинамически выгодно, если потенциал на диаграмме Латимера справа от частицы больше, чем потенциал слева.

6.9. Диаграммы Фроста

Диаграмма Фроста элемента X представляет собой график зависимости NE° для пары $X(N)/X(0)$ от степени окисления элемента N:

$$X(N) + Ne^- \rightarrow X(0) \qquad E^\circ$$

Пример приведен на рис. 6.9. Поскольку значение NE° пропорционально стандартной энергии Гиббса перехода элемента от степени окисления N к степени окисления равной нулю (более точно: $NE^\circ = -\Delta_r G^\circ/F$, где $\Delta_r G^\circ$ — стандартная энергия Гиббса полуреакции, приведенной выше), то диаграмму Фроста

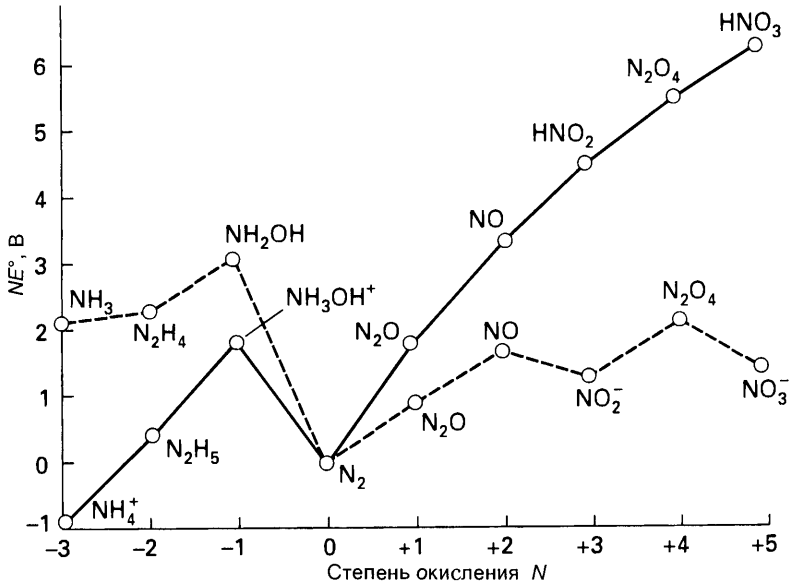
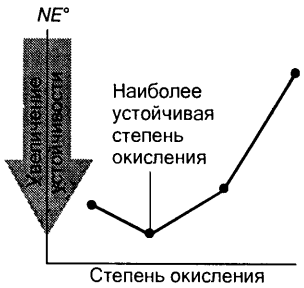


Рис. 6.9. Диаграмма Фроста для азота: чем больше угол наклона линии, тем выше стандартный потенциал пары. Сплошная линия соответствует стандартным условиям (pH 0), а пунктирная — pH 14.

можно также рассматривать как график зависимости энергии Гиббса от степени окисления. Следовательно, наиболее устойчивая степень окисления элемента отвечает частице, расположенной на диаграмме Фроста ниже всех других (1).

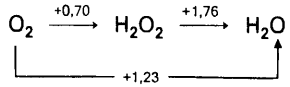


1

Диаграмма Фроста представляет собой график зависимости NE° для пары $\mathrm{X}(N)/\mathrm{X}(0)$ от степени окисления элемента N. Наиболее устойчивая степень окисления элемента расположена на диаграмме ниже всех.

Пример 6.8. ***Построение диаграммы Фроста.***

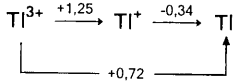
Пользуясь диаграммой Латимера для кислорода, постройте диаграмму Фроста.



Ответ. Степени окисления атома O для трех частиц равны 0, −1, −2. Для изменения степени окисления от 0 до −1 (O_2 в H_2O_2) $E^\circ = +0{,}70$ В и $N = -1$, так

что $NE^\circ = -0{,}70$ В. Поскольку степень окисления O в H_2O равна −2, $N = -2$ и E° образования H_2O равен +1,23 В, $NE^\circ = -2{,}46$ В. Полученные результаты изображены на рис. 6.10.

Вопрос 6.8. Постройте диаграмму Фроста из диаграммы Латимера для Tl.



а) Интерпретация диаграмм Фроста

Для интерпретации количественной информации, содержащейся в диаграмме Фроста, нужно помнить о следующих фактах.

Наклон линии, соединяющей любые две точки на диаграмме Фроста, равен стандартному потенциалу пары, образованной частицами, которые соответствуют данным точкам. Для проверки этого утверждения можно рассмотреть две точки на рис. 6.11: $(N'E^{\circ\prime}, N')$ и $(N''E^{\circ\prime\prime}, N'')$:

$$\mathrm{X}(N') + N'\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{X}(0) \qquad \Delta_r G^{\circ\prime} = -N'FE^{\circ\prime}$$
$$\mathrm{X}(N'') + N''\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{X}(0) \qquad \Delta_r G^{\circ\prime\prime} = -N''FE^{\circ\prime\prime}$$

Разность двух полуреакций представляет собой

$$\mathrm{X}(N') + (N' - N'')\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{X}(N'') \qquad \Delta_r G^\circ = -(N' - N'')FE^\circ$$

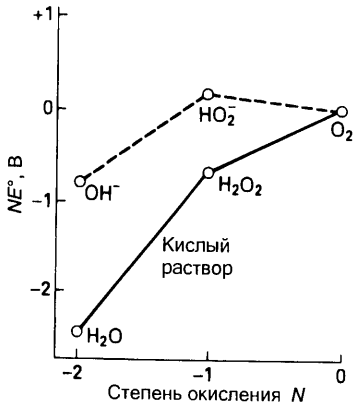


Рис. 6.10. Диаграмма Фроста для кислорода в кислом (сплошная линия) и в щелочном (пунктирная линия) растворах.

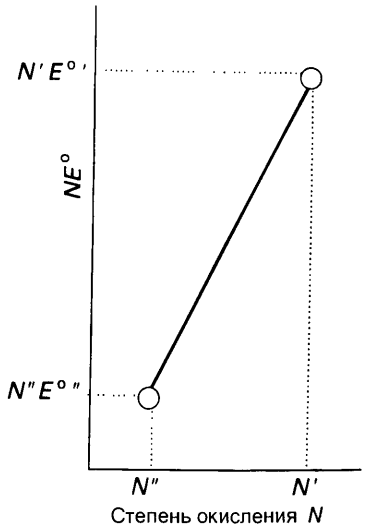


Рис. 6.11. Общий вид части диаграммы Фроста, используемой для установления взаимосвязи между наклоном прямой и стандартным потенциалом соответствующей пары.

где

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^{\circ\prime} - \Delta_r G^{\circ\prime\prime} = -F(N'E^{\circ\prime} - N''E^{\circ\prime\prime})$$

Из этих двух уравнений следует, что

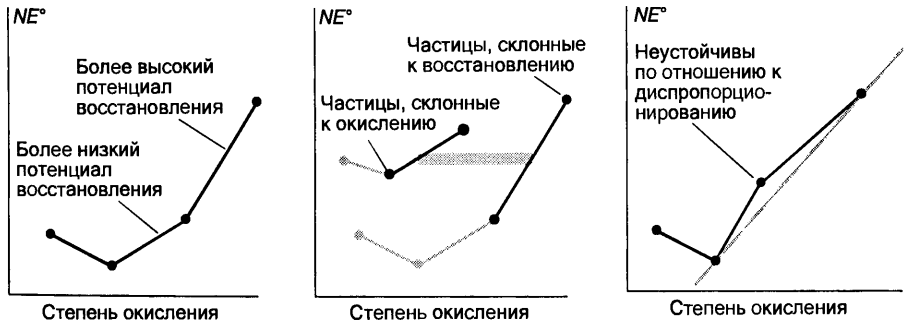
$$E^\circ = \frac{N'E^{\circ\prime} - N''E^{\circ\prime\prime}}{N' - N''} \qquad (16)$$

Далее рассмотрим наклон прямой, соединяющей две точки на диаграмме Фроста:

$$\text{Наклон} = \frac{N'E^{\circ\prime} - N''E^{\circ\prime\prime}}{N' - N''}$$

Это выражение такое же, как в уравнении (16), и, следовательно, наклон линии действительно равен стандартному потенциалу пары, соединенной прямой линией.

В качестве иллюстрации можно обратиться к диаграмме кислорода на рис. 6.10. В точке, отвечающей степени окисления -1 (для H_2O_2), $(-1)E^\circ = -0{,}70$ В, а в точке, отвечающей степени окисления -2 (для H_2O), $(-2)E^\circ = -2{,}46$ В. Разность этих двух величин составляет $-1{,}76$ В. Изменение степени окисления кислорода при переходе от H_2O_2 к H_2O равно -1. Следовательно, наклон линии составляет $(-1{,}76\text{ В})/(-1) = +1{,}76$ В, что соответствует величине потенциала для пары H_2O_2/H_2O на диаграмме Латимера.



Из данного обсуждения следует, что чем больше угол наклона линии, соединяющей две точки на диаграмме Фроста, тем выше потенциал соответствующей пары (**2**). Следовательно, сравнивая углы наклона соответствующих линий, можно определить, будет ли самопроизвольно протекать реакция между двумя парами. В частности (**3**):

1. Окислитель пары с бóльшим положительным углом наклона (бóльшим положительным E°) будет восстанавливаться.
2. Восстановитель пары с меньшим положительным углом наклона (меньшим положительным E°) будет окисляться.

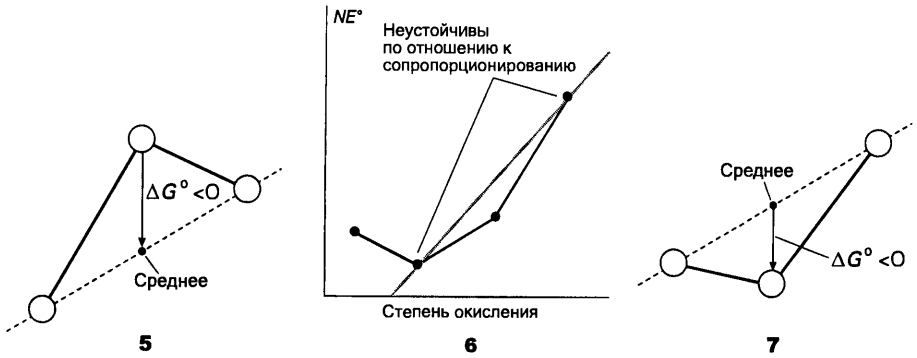
Например, большой угол наклона прямой, соединяющей HNO_3 с частицами, содержащими азот в более низких степенях окисления (рис. 6.9), показывает, что азотная кислота при стандартных условиях представляет собой хороший окислитель.

Чем больше угол наклона линии, соединяющей две точки на диаграмме Фроста, тем выше потенциал соответствующей окислительно-восстановительной пары.

б) Диспропорционирование и сопропорционирование

При обсуждении диаграммы Латимера было показано, что диспропорционирование частиц происходит в том случае, когда потенциал восстановления $X(N)$ до $X(N-1)$ больше, чем потенциал окисления $X(N)$ до $X(N+1)$ (см. разд. 6.8, где этот критерий рассмотрен с точки зрения потенциалов слева и справа от частицы на диаграмме Латимера). Это же правило можно получить, пользуясь диаграммой Фроста (**4**):

1. Частицы неустойчивы по отношению к диспропорционированию, если отвечающие им точки на диаграмме Фроста расположены выше линии, соединяющей две соседние точки.



При выполнении этого критерия потенциал пары слева от частицы больше, чем потенциал справа. Характерный пример представляет собой гидроксиламин NH_2OH (рис. 6.9), который неустойчив по отношению к диспропорционированию на NH_3 и N_2. Однако одна из особенностей химии азота состоит в том, что низкая скорость образования N_2 часто препятствует реакции. Происхождение этого правила проиллюстрировано на схеме (**5**), где с геометрической точки зрения показано, что энергия Гиббса частиц с промежуточной степенью окисления оказывается больше, чем среднее значение энергии Гиббса двух крайних точек на диаграмме Фроста. В результате промежуточная частица стремится диспропорционировать с образованием двух соседних частиц.

Критерий самопроизвольного сопропорционирования аналогичен (**6**).

2. Две частицы будут сопропорционировать, если образующаяся частица расположена на диаграмме Фроста ниже линии, соединяющей исходные частицы.

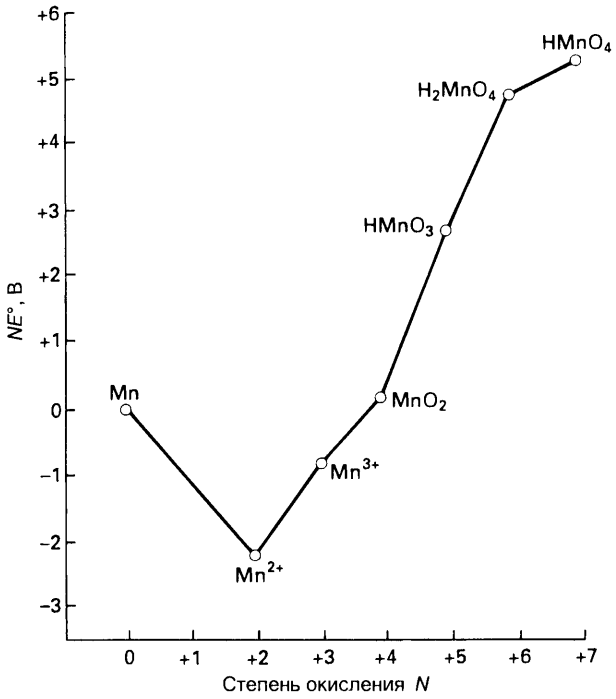


Рис. 6.12. Диаграмма Фроста для соединений марганца в кислом растворе.

Соединение, расположенное на диаграмме Фроста ниже линии, соединяющей его соседей, более устойчиво, так как их средняя энергия Гиббса выше (**7**). Следовательно, сопропорционирование термодинамически выгодно. Например, в NH_4NO_3 азот существует в двух степенях окисления: -3 (NH_4^+) и $+5$ (NO_3^-). Поскольку N_2O, в молекуле которой азот имеет степень окисления равную средней этих двух величин ($+1$), расположена ниже линии, соединяющей NH_4^+ и NO_3^-, их сопропорционирование может быть самопроизвольным:

$$NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow N_2O(г.) + 2H_2O(ж.)$$

Эта реакция ингибирована в растворе и обычно не идет. Однако она протекает в твердой фазе, где может идти чрезвычайно быстро: действительно, нитрат аммония часто используют вместо динамита для подрыва горных пород.

Когда точки, соответствующие трем различным соединениям, расположены практически на одной прямой на диаграмме Фроста, ни одна частица не будет являться преобладающим продуктом реакции. Три реакции

$$NO(г.) + NO_2(г.) + H_2O(ж.) \rightarrow 2HNO_2(aq) \quad (быстрая)$$
$$3HNO_2(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + 2NO(г.) + H_2O(ж.) \quad (быстрая)$$
$$2NO_2(г.) + H_2O(ж.) \rightarrow HNO_3(aq) + HNO_2(aq)$$
(медленная, обычно определяет общую скорость)

представляют собой пример подобного поведения. Они играют важную роль при промышленном производстве азотной кислоты путем окисления аммиака.

Диспропорционирование может протекать самопроизвольно, если исходная частица на диаграмме Фроста лежит выше линии, соединяющей оба продукта реакции; сопропорционирование может протекать самопроизвольно, если продукт реакции на диаграмме расположен ниже прямой, соединяющей реагенты.

Пример 6.9. ***Использование диаграммы Фроста для предсказания устойчивости ионов.***

На рис. 6.12 приведена диаграмма Фроста для марганца. Прокомментируйте устойчивость ионов Mn^{3+} в водном растворе.

Ответ. Поскольку Mn^{3+} лежит выше линии, соединяющей Mn^{2+} и MnO_2, он должен диспропорционировать. Диспропорционирование представляет собой одноэлектронный процесс и, вероятно, будет протекать достаточно быстро.

Вопрос 6.9. Какова степень окисления Mn в конечном продукте при использовании MnO_4^- в качестве окислителя в кислом растворе?

6.10. Зависимость от pH

До сих пор обсуждались диаграммы Фроста и Латимера для кислых растворов при pH 0, однако их можно построить и для других условий. Диаграммы Латимера обычно приводят для pH 0 и pH 14, как это сделано в приложении 2[1)].

а) Диаграммы Латимера и Фроста для нестандартных условий

Диаграммы Латимера для щелочных растворов содержат потенциалы при pH 14 (соответствует pOH 0). Эти потенциалы обозначают E_B° (пунктирная линия на рис. 6.9). Важным отличием от кислых растворов является устойчивость NO_2^- по отношению к диспропорционированию. Точка, отвечающая этому иону на диаграмме Фроста при pH 14, уже не лежит выше линии, соединяющей соседние точки, поэтому нитриты металлов могут быть выделены в индивидуальном виде, в то время как сама кислота HNO_2 — нет. В некоторых случаях наблюдаются существенные различия между сильнокислыми и сильнощелочными растворами, например для оксоанионов фосфора:

E°

$$H_3PO_4 \xrightarrow{-0,28} H_3PO_3 \xrightarrow{-0,50} H_3PO_2 \xrightarrow{-0,51} P \xrightarrow{-0,06} PH_3$$

E_B°

$$PO_4^{3-} \xrightarrow{-1,12} HPO_3^{2-} \xrightarrow{-1,56} HPO_2^- \xrightarrow{-2,05} P \xrightarrow{-0,89} PH_3$$

Этот пример иллюстрирует важное общее свойство оксоанионов: когда для их восстановления требуется удаление кислорода, в реакции расходуются ионы H^+, и все оксоанионы в кислых растворах являются более сильными окислителями, чем в щелочных.

[1)] Имеются также данные по потенциалам некоторых частиц в неводных растворах, например в жидком аммиаке. См. [*Jolly W. L.*, J. Chem. Educ., **33**, 512 (1956)].

Стандартные потенциалы в нейтральном растворе (pH 7) обозначают E°_W. Эти потенциалы особенно важны в биохимии, так как клеточная жидкость представляет собой буферный раствор с pH около 7. Таким образом, **биохимическое стандартное состояние** соответствует pH 7, потенциал обозначается $E^\oplus$, а стандартная энергия Гиббса — $\Delta_r G^\oplus$. Из уравнения Нернста следует, что

$$E^\oplus = E^\circ + 7\nu_{H^+}\left(\frac{RT}{F}\right)\ln 10 \qquad (17)$$

где ν_{H^+} — стехиометрический коэффициент перед ионами водорода в реакции[1]. При 298 K $7(RT/F)\ln 10 = 0{,}414$ В.

Диаграммы Латимера и Фроста для нестандартных условий обобщают данные по потенциалам при определенном значении pH; их интерпретация точно такая же, как и для pH 0. Устойчивость оксоанионов часто зависит от pH. Все оксоанионы в кислой среде являются более сильными окислителями, чем в щелочной.

Пример 6.10. ***Использование диаграмм для разных значений pH.***
Нитрит калия устойчив в щелочном растворе, однако при подкислении раствора выделяется газ, который на воздухе становится бурым. Какая реакция протекает?

Ответ. Из рис. 6.9 видно, что ион NO_2^- в щелочном растворе расположен ниже линии, соединяющей NO и NO_3^-; следовательно, ион в этих условиях устойчив по отношению к диспропорционированию. При подкислении раствора точка на диаграмме Фроста, отвечающая NO_2, сдвигается вверх; из того, что три точки, соответствующие NO, HNO_2 и N_2O_4, расположены примерно на одной прямой, следует, что вещества находятся в равновесии. Бурый газ представляет собой NO_2. Он образуется при взаимодействии NO с кислородом воздуха. В растворе частицы со степенью окисления +2 (NO) неустойчивы по отношению к диспропорционированию. Однако выделение NO из раствора предотвращает его диспропорционирование на N_2O и HNO_2.

Вопрос 6.10. Используя рис. 6.9, сравните силу иона NO_3^- как окислителя в кислом и щелочном растворе.

б) Диаграммы Пурбэ

Диаграммы также удобны при обсуждении взаимосвязи между окислительно-восстановительными свойствами и кислотностью по Брёнстеду. На **диаграмме Пурбэ** обозначены области значений pH и потенциалов, при которых те или иные частицы термодинамически устойчивы. Рис. 6.13 представляет собой упрощенную диаграмму Пурбэ для железа, на которой не показаны присутствующие в низкой концентрации димеры, образованные с помощью кислородных мостиков. Эта диаграмма полезна при обсуждении соединений железа в природной воде, поскольку общая концентрация железа в данном случае невелика.

[1] Если ионы водорода являются реагентами, то ν_{H^+} принимает отрицательные значения.

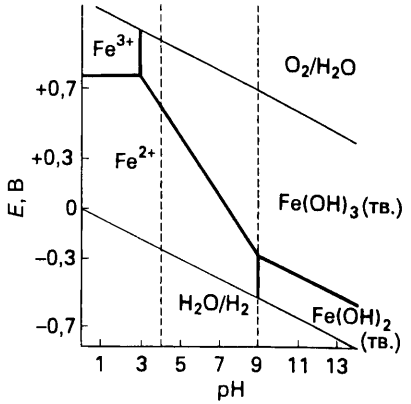


Рис. 6.13. Упрощенная диаграмма Пурбэ для некоторых соединений железа, встречающихся в природе. Вертикальные пунктирные линии показывают интервал значений pH природной воды.

Понять, как строится такая диаграмма, можно, рассматривая входящие в нее реакции. Уравнение полуреакции восстановления

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}77\ \text{В}$$

не содержит ионы H^+, и, таким образом (если пренебречь влиянием pH на активность ионов железа), ее потенциал не зависит от pH. Это соответствует горизонтальной линии на диаграмме. Если в окружающей среде содержатся окислительно-восстановительные пары с потенциалом выше, чем +0,77 В (более положительный потенциал, более сильный окислитель), то в растворе будут преобладать окисленные частицы Fe^{3+}. Следовательно, горизонтальная линия в левой верхней части диаграммы представляет собой границу, разделяющую области, где преобладают ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}.

Далее нужно рассматривать реакцию

$$Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(ж.) \rightarrow Fe(OH)_3(тв.) + 3H^+(aq)$$

Эта реакция не является окислительно-восстановительной (ни у одного элемента степень окисления не меняется), и граница между областью, в которой ионы Fe^{3+} находятся в растворе, и областью, в которой $Fe(OH)_3$ осаждается и ограничивает концентрацию Fe^{3+} в растворе очень малой величиной, не зависит от присутствия каких-либо окислительно-восстановительных пар. Однако положение границы данного равновесия зависит от pH. При этом низкие значения pH способствуют образованию $Fe^{3+}(aq)$, а высокие — $Fe(OH)_3$. Будем считать, что ионы Fe^{3+} преобладают в растворе, если их концентрация превышает 10 мкмоль/л (типичное значение для пресной воды). Равновесная концентрация Fe^{3+} зависит от pH, вертикальная граница показывает значение pH, при котором ионы Fe^{3+} в соответствии с данным определением становятся доминирующими в растворе.

Третья реакция, которую следует рассмотреть, — это восстановление

$$Fe(OH)_3(тв.) + 3H^+(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 3H_2O(ж.)$$

Эта реакция зависит от pH, так как ионы H^+ участвуют в полуреакции. Уравнение Нернста подтверждает этот факт:

$$E = E^\circ - (0{,}059\ \text{В})\lg\frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^3} = E^\circ - (0{,}059\ \text{В})\lg[Fe^{2+}] - (0{,}177\ \text{В})\cdot \text{pH} \qquad (18)$$

Как видно из рис. 6.13, потенциал линейно уменьшается при увеличении pH. Линия проведена для концентрации Fe^{2+} 10 мкмоль/л. Области потенциалов и pH над этой линией отвечают условиям, при которых устойчивы окисленные частицы $Fe(OH)_3$; области ниже линии отвечают условиям, при которых устойчивы восстановленные частицы (Fe^{2+}). Из диаграммы видно, что для окисления и осаждения ионов Fe^{2+} в кислой среде требуется более сильный окислитель, чем в щелочной среде.

Для реакций, являющихся одновременно окислительно-восстановительными и кислотно-основными, существует общее правило: присутствие ионов H^+ в левой части уравнения полуреакции окислительно-восстановительной пары означает отрицательный наклон прямой на диаграмме Пурбэ. И наоборот, если ионы H^+ находятся в правой части, то прямая имеет положительный наклон.

Вертикальная линия при pH 9 разделяет области устойчивости реагентов и продуктов реакции

$$Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(ж.) \rightarrow Fe(OH)_2(тв.) + 2H^+(aq)$$

Эта реакция не является окислительно-востановительной, вертикальная линия проведена для значения pH, при котором равновесная концентрация Fe^{2+} равна 10 мкмоль/л.

Еще одна линия разделяет области, в которых устойчивы $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$.

$$Fe(OH)_3(тв.) + H^+(aq) + e^- \rightarrow Fe(OH)_2(тв.) + H_2O(ж.)$$

Потенциал этой реакции восстановления зависит от pH, но из уравнения Нернста

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{[H^+]} = E^\circ - (0{,}059\ \text{В})\cdot \text{pH} \qquad (19)$$

видно, что соответствующая прямая на диаграмме имеет меньший угол наклона, чем линия для пары $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ (причина в том, что в рассматриваемой реакции участвует меньше ионов H^+).

Наконец, на диаграмме изображены две наклонные линии, которые определяют границы области устойчивости воды (см. рис. 6.8). Как было показано выше, любая окислительно-восстановительная пара с потенциалом, расположенным выше верхней линии, будет окислять воду до O_2, а любая пара с потенциалом, расположенным ниже нижней линии, будет восстанавливать воду до H_2. Таким образом, потенциал всех пар, которые нужно рассматривать при обсуждении окислительно-восстановительных реакций с участием железа в воде, расположены в пределах области устойчивости воды.

Диаграмма Пурбэ представляет собой карту, на которой показаны области значений pH и потенциалов, при которых частицы устойчивы в воде.

в) Природные воды

Химия природных вод может быть систематизирована с помощью диаграмм Пурбэ, подобных той, что рассмотрена выше. Так, если вода соприкасается с атмосферой, она насыщается O_2. Многие частицы, которые присутствуют в воде, можно окислить этим сильным окислителем ($E^\circ = +1{,}23$ В). В отсутствие кислорода в воде находится больше полностью восстановленных частиц. Это особенно характерно для воды, содержащей органические примеси, которые действуют как восстановители. Главная кислотная система, контролирующая pH среды, — это двухпротонная система $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$, в которой атмосферный CO_2 является источником кислоты, а растворенные в воде карбонатные минералы — источником основания. Биологическая активность также важна, так как при дыхании расходуется кислород и образуется CO_2. Этот кислотный оксид уменьшает pH воды и, следовательно, делает потенциал более отрицательным. При обратном процессе фотосинтеза расходуется CO_2 и образуется O_2. Расход кислоты увеличивает pH, что делает потенциал менее отрицательным. Параметры типичных природных вод — области значений pH и потенциалы содержащихся в них окислительно-восстановительных пар — обобщены в виде диаграммы на рис. 6.14.

Из рис. 6.13 видно, что ионы Fe^{3+} могут существовать в воде в окислительной атмосфере; следовательно, при избытке O_2 и низком pH (ниже 4) железо

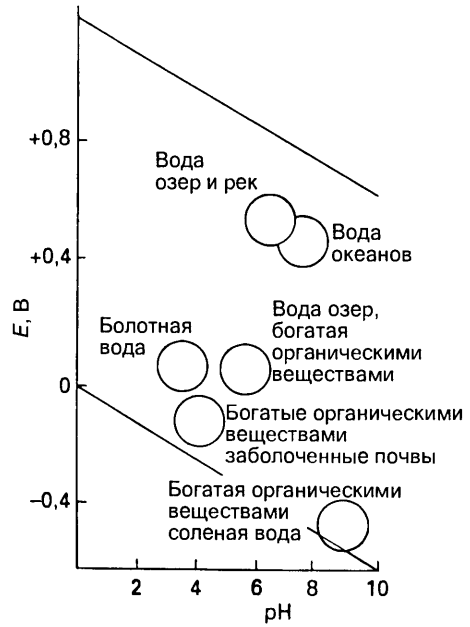


Рис. 6.14. Область устойчивости воды, на которой показаны интервалы значений pH — потенциал, характерные для различных природных вод.

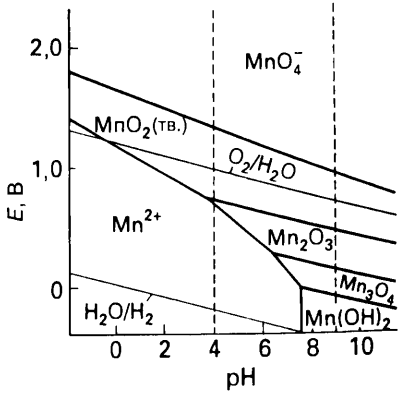


Рис. 6.15. Часть диаграммы Пурбэ для марганца. Вертикальные пунктирные линии показывают интервал значений pH природных вод.

будет присутствовать в виде Fe^{3+}. Поскольку природные воды редко имеют столь низкое значение pH, присутствие Fe^{3+} в них маловероятно. При восстановлении железо из нерастворимого в воде Fe_2O_3 может переходить в раствор в виде Fe^{2+}. Это происходит в условиях, отвечающих области ниже наклонной линии на диаграмме. При увеличении pH ионы Fe^{2+} могут образовываться лишь в присутствии сильных восстановителей, их образование очень маловероятно в насыщенной кислородом воде. При сравнении рис. 6.13 и 6.14 видно, что железо будет восстанавливаться и растворяться в виде Fe^{2+} в болотной воде и богатой органическими веществами заболоченной почве (pH около 4,5 и E около +0,03 В и −0,1 В соответственно).

Поучительно также проанализировать диаграмму Пурбэ в связи с осмыслением физических процессов, протекающих в воде. В качестве примера можно рассмотреть озеро, в котором температурный градиент предотвращает вертикальное перемешивание воды. На поверхности вода полностью насыщена кислородом, и железо присутствует в виде частиц нерастворимого $Fe(OH)_3$. Эти частицы оседают на дно. На большей глубине содержание кислорода низкое. При наличии достаточного количества органических веществ или других восстановителей гидроксид восстанавливается и железо растворяется в виде Fe^{2+}. Ионы Fe^{2+} диффундируют к поверхности, встречаются там с O_2 и снова окисляются до нерастворимого $Fe(OH)_3$.

Диаграммы Пурбэ очень удобны при обсуждении относительной устойчивости в воде частиц, содержащих ионы металлов.

Пример 6.11. ***Использование диаграммы Пурбэ.***
На рис. 6.15 представлена часть диаграммы Пурбэ для марганца. Определите среду, в которой устойчивы твердый MnO_2 или соответствующий ему гидроксид.

Ответ. Образование диоксида марганца термодинамически выгодно только при $E > 0{,}6$ В. В умеренно восстановительной среде устойчив $Mn^{2+}(aq)$. Таким образом, MnO_2 играет важную роль в хорошо насыщенных воздухом водах (вблизи поверхности воздух–вода), где E достигает соответствующей для пары O_2/H_2O величины.

Вопрос 6.11. Используя рис. 6.13 и 6.14, оцените вероятность обнаружения $Fe(OH)_3$(тв.) в заболоченных почвах.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛЫ

Образование комплексов металлов (см. гл. 7) влияет на величины стандартных потенциалов, так как способность комплекса ML_6 принимать или отдавать электроны отлична от таковой для соответствующего акваиона с $L = H_2O$. Например,

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}77\ \text{В}$$

по сравнению с

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}36\ \text{В}$$

Таким образом, гексацианоферрат(III) более устойчив по отношению к восстановлению, чем аквакомплекс. Для того чтобы проанализировать это различие, нужно представить реакцию восстановления цианокомплекса как сумму следующих трех реакций:

а) $[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + 6H_2O(ж.) \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + 6CN^-(aq)$

б) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq)$

в) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 6H_2O(ж.)$

Замещение молекул воды на цианид-ионы стабилизирует комплекс гексацианоферрата(III) в большей степени, чем комплекс гексацианоферрата(II). Так что общий вклад реакций (а) и (б) делает термодинамически более выгодным исходное вещество в суммарной реакции

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$$

В результате комплекс гексацианоферрат(III) труднее поддается восстановлению, чем комплекс гексаакважелезо(III).

Образование более устойчивого комплекса, в котором металл имеет высшую степень окисления, способствует окислению и делает потенциал восстановления более отрицательным. Образование более устойчивого комплекса, в котором металл имеет низшую степень окисления, способствует восстановлению и делает потенциал восстановления более положительным.

Пример 6.12. ***Оценка влияния комплексообразования на потенциал.***
Как правило, CN^- образует более устойчивые комплексы, чем Br^-. Для какого комплекса — $[Ni(CN)_4]^{2-}$ или $[NiBr_4]^{2-}$ — можно ожидать более положительный потенциал восстановления до Ni(тв.)?

Ответ. Полуреакцию восстановления можно записать так:

$$[NiX_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(тв.) + 4X^-(aq)$$

Чем более устойчив комплекс, тем труднее его восстановить. Поскольку $[Ni(CN)_4]^{2-}$ более устойчив, то его восстановить труднее, чем $[NiBr_4]^{2-}$, и, следовательно, он имеет более отрицательный стандартный потенциал.

Вопрос 6.12. Какая пара имеет больший стандартный потенциал: $[Ni(en)_3]^{2+}/Ni$ или $[Ni(NH_3)_6]^{2+}/Ni$?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Swaddle T. W., Inorganic chemistry. Academic Press, 1997. В этой книге хорошо изложены практические аспекты химии окружающей среды и получения металлов. Рассмотрены также окислительно-восстановительные реакции в растворах (включая кинетику), процессы электролиза и коррозии.

Bard A. J., Parsons R., Jordan R., Standard potentials in aqueous solution. M. Dekker, New York, 1985. Представлена обширная информация по потенциалам, дана оценка их надежности, затронут вопрос о скоростях реакций.

Bartsch S. G., Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15. J. Phys. Chem. Ref. Data, **18**, 1 (1989).

Stanbury D. M., Potentials for radical species. Adv. Inorg. Chem., **33**, 69 (1989).

Barin I., Thermochemical data of pure substances, Vols 1 and 2. VCH, Weinheim, 1989. Источник обширной и достоверной информации по термодинамическим характеристикам неорганических веществ как функциям температуры.

Emsley J., The elements. Oxford University Press, 1998. Представлены полезные данные по химическим элементам, включая стандартные потенциалы. (Есть перевод: *Эмсли Дж.* Элементы. Пер. с англ. — М.: Мир, 1993.)

Rieger P. H., Electrochemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1987. Хорошее введение в теорию и применение электрохимических методов.

Pourbaix M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Pergamon Press, Oxford, 1966. Источник диаграмм Пурбэ для многих элементов.

Garrels R. M., Christ C. L., Solutions, minerals, and equilibria. Harper and Row, New York, 1965. Классический труд по геохимии водных сред, используются диаграммы Пурбэ, анализируется роль химического равновесия в геологии.

Strumm W., Morgan J. J., Aquatic chemistry. Wiley, New York, 1996. Классическая работа по химии природных вод.

Harris D. C., Introduction to analytical chemistry. W. H. Freeman, New York, 1991. В гл. 14 и 16 книги хорошо изложен материал об электрохимических ячейках и измерениях.

Jordan R. B., Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems. Oxford University Press, 1991.

Wilkins R. G., Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. VCH, New York, 1991.

УПРАЖНЕНИЯ

6.1 Используя диаграмму Эллингхэма на рис. 6.3, определите, существуют ли условия, при которых алюминий может восстанавливать MgO. Объясните эти условия.

6.2 Из данных по стандартным потенциалам следует, что при электролизе водного раствора NaCl на аноде должен образовываться газообразный кислород, а не хлор. В действительности можно обнаружить лишь следы кислорода. Предложите свое объяснение.

6.3 Используя данные приложения 2, предложите химические реагенты, которые подходили бы для проведения следующих превращений: а) окисление HCl до Cl_2; б) восстановление Cr(III)(aq) до Cr(II)(aq); в) восстановление Ag^+(aq) до Ag(тв); г) восстановление I_2 до I^-.

6.4 Используя приложение 2, напишите уравнения реакций, включая диспропорционирование, которые можно ожидать для каждой из перечисленных частиц в насыщенном воздухом кислом водном растворе: а) Cr^{2+}; б) Fe^{2+}; в) Cl^-; г) HClO; д) Zn(тв.). Если частица устойчива, то не пишите реакцию.

6.5 Используя данные приложения 2, напишите уравнения реакций, включая диспропорционирование, которые можно ожидать для каждой из перечисленных частиц в насыщенном воздухом кислом водном растворе: а) Fe^{2+}; б) Ru^{2+}; в) $HClO_2$; г) Br_2(ж.).

6.6 Напишите уравнение Нернста

а) для восстановления O_2:

$$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.)$$

б) для восстановления Fe_2O_3(тв.):

$$Fe_2O_3(тв.) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Fe(тв.) + 3H_2O(ж.)$$

и в каждом случае напишите формулу, включающую pH. Чему равен потенциал восстановления O_2 при pH 7 и $p(O_2) = 0{,}2$ бар (парциальное давление кислорода в воздухе)?

6.7 Даны следующие потенциалы в щелочном растворе:

$$CrO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(ж.) + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3(тв.) + 5OH^-(aq) \quad E_B^\circ = -0{,}11\ В$$
$$[Cu(NH_3)_2]^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(тв.) + 2NH_3(aq) \quad E_B^\circ = -0{,}10\ В$$

Предполагая, что обратимую реакцию можно провести на подходящем катализаторе, вычислите $\Delta_r G^\circ$ и K для восстановления CrO_4^{2-} и $[Cu(NH_3)_2]^+$ в щелочном растворе. Объясните, почему $\Delta_r G^\circ$ и K столь различны для этих двух случаев, хотя E_B° достаточно близки.

6.8 Используя диаграмму Фроста на рис. 6.16, ответьте на следующие вопросы. а) Что происходит при растворении Cl_2 в щелочном водном растворе? б) Что происходит при растворении Cl_2 в кислом водном растворе? в) Какими факторами — кинетическими или термодинамическими — объясняется то, что $HClO_3$ не диспропорционирует в водном растворе?

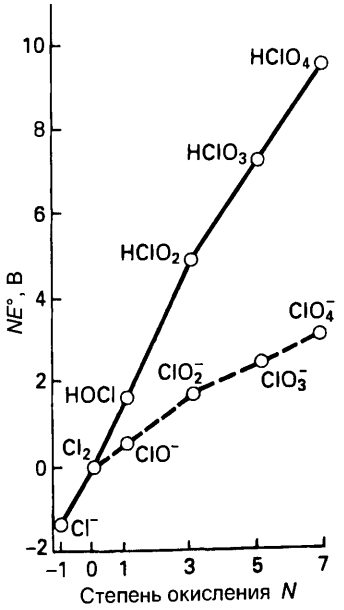


Рис. 6.16. Диаграмма Фроста для хлора. Сплошная линия относится к стандартным условиям (pH 0), а пунктирная — к pH 14.

6.9 Используя стандартные потенциалы, напишите уравнения основных реакций, которые можно предсказать для следующих экспериментов: а) N_2O пропускают через водный раствор NaOH; б) металлический цинк добавляют к водному раствору триодида натрия; в) I_2 добавляют к избытку водного раствора $HClO_3$.

6.10 Охарактеризуйте условия (кислая или щелочная среда), которые способствуют следующим превращениям в водном растворе: а) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$; б) $ClO_4^- \rightarrow ClO_3^-$; в) $H_2O_2 \rightarrow O_2$; г) $I_2 \rightarrow 2I^-$.

6.11 Прокомментируйте вероятность того, что следующие реакции протекают по механизмам внешнесферного переноса электрона, простого переноса атома или

по многоступенчатому механизму:

а) $HIO(aq) + I^-(aq) \rightarrow I_2(тв.) + OH^-(aq)$,

б) $[Co(phen)_3]^{3+}(aq) + [Cr(bipy)_3]^{2+}(aq) \rightarrow [Co(phen)_3]^{2+}(aq) + [Cr(bipy)_3]^{3+}(aq)$,

в) $IO_3^-(aq) + 8I^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3I_3^-(aq) + 3H_2O(ж.)$

6.12 Используя диаграмму Латимера для хлора, определите потенциал восстановления ClO_4^- до Cl_2. Уравняйте эту полуреакцию.

6.13 Вычислите константу равновесия реакции $Au^+(aq) + 2CN^- \rightarrow [Au(CN)_2]^-(aq)$, используя следующие стандартные потенциалы:

$$Au^+(aq) + e^- \rightarrow Au(тв.) \quad E^\circ = +1{,}69\ В$$

$$[Au(CN)_2]^-(aq) + e^- \rightarrow Au(тв.) + 2CN^-(aq) \quad E^\circ = -0{,}60\ В$$

6.14 Используя рис. 6.14, определите приблизительный потенциал кислорода в насыщенном кислородом озере при pH 6. С помощью этих данных и диаграммы Латимера из приложения 2 предскажите, какие частицы следующих элементов будут находиться в равновесии в этих условиях: а) железо; б) марганец; в) сера.

6.15 Частицы Fe^{2+} и H_2S играют важную роль на дне озера, где имеется недостаток O_2. Каково максимальное значение E окружающей среды при pH 6?

6.16 Лиганд edta образует устойчивые комплексы с жесткими кислотными центрами. Как будет влиять комплексообразование с edta на восстановление иона M^{2+} до металла в первом ряду переходных металлов?

6.17 Какая из границ на рис. 6.13 зависит от выбора концентрации Fe^{2+} равной 10^{-5} моль/л?

6.18 Как при помощи циклической вольтамперометрии определить, присутствует ли ион металла в водном растворе в виде комплекса с отличными от воды лигандами?

6.19 Объясните, почему железо сильно корродирует в воде с высокой концентрацией растворенного диоксида углерода и в присутствии кислорода воздуха?

ЗАДАНИЯ

6.1 Используя данные о стандартных потенциалах, объясните, почему перманганат не подходит как окислитель для количественного определения Fe^{2+} в присутствии HCl, но может быть использован в этом качестве, если к раствору добавлено достаточное количество ионов Mn^{2+} и фосфат-ионов? (Подсказка. Фосфат-ионы образуют комплекс с Fe^{3+}, тем самым стабилизируя его.)

6.2 В работе [*Binstead R. A., Meyer T. J.*, J. Am. Chem. Soc., **109**, 3287 (1987)] описано восстановление $[Ru^{IV}O(bipy)_2(py)]^{2+}$ до $[Ru^{III}(OH)(bipy)_2(py)]^{2+}$. Эксперимент показал, что скорость реакции сильно меняется при замене H_2O как растворителя на D_2O. О чем свидетельствует этот факт с точки зрения механизма реакции? Объясните взаимосвязь данного результата со случаями одноэлектронного переноса и простого переноса атома, описанными в этой главе.

6.3 Часто находят, что O_2 является медленным окислителем. Предложите объяснение с точки зрения механизма реакции, принимая во внимание два стандартных потенциала.

$$O_2(г.) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.) \quad E^\circ = +1{,}23\ В$$

$$O_2(г.) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq) \quad E^\circ = +0{,}70\ В$$

6.4 Многие анаэробные бактерии используют в качестве источника энергии не кислород, а другие окислители, например SO_4^{2-}, NO_3^- и Fe^{3+}. Для следующей полуреакции

$$FeO(OH)(тв.) + HCO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightarrow FeCO_3(тв.) + 2H_2O(ж.)$$

$E^\circ = +1{,}67$ В. Какая масса железа дает ту же стандартную энергию Гиббса, что и 1 г кислорода?

6.5 Многие табличные данные по стандартным потенциалам определены из термохимических данных, а не прямым электрохимическим измерением потенциалов ячейки. Для иллюстрации этого метода выполните вычисления для полуреакции $Sc_2O_3(тв.) + 3H_2O(ж.) + 6e^- \rightarrow 2Sc(тв.) + 6OH^-(aq)$

	$Sc^{3+}(aq)$	$OH^-(aq)$	$H_2O(ж.)$	$Sc_2O(тв.)$	$Sc(тв.)$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	−614,2	−230,0	−285,8	−1908,7	0
S_m°, Дж/(моль · K)	−255,2	−10,75	+69,91	+77,0	+34,76

6.6 Природа растворителя может сильно влиять на величину потенциала восстановления OH^-. а) На основании статьи [*Sawyer D. T., Roberts J. J.*, Acc. Chem. Res., **21**, 469 (1988)] опишите величину изменения потенциала $OH^\bullet/OH^-$ при переходе от воды в качестве растворителя к ацетонитрилу. б) Предложите качественное объяснение, почему сольватация иона OH^- различна в этих двух растворителях.

6.7 Реакции, включающие перенос атома, можно описать или как окислительно-восстановительные с изменением степеней окисления, или как нуклеофильное замещение. С этих точек зрения опишите механизм реакции NO_2^- с ClO^- в воде с образованием NO_3^- и Cl^-; см. [*Johnson D. W., Margerum D. W.*, Inorg. Chem., **30**, 4845 (1991)].

6.8 Уравняйте следующую окислительно-восстановительную реакцию в кислом растворе: $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + HSO_4^-$

Предскажите качественную зависимость суммарного потенциала этой реакции от pH (т. е. возрастание, убывание или неизменность).

6.9 Исходя из следующей диаграммы Латимера, нарисуйте диаграмму Фроста для ртути в кислом растворе:

$$Hg^{2+} \xrightarrow{0{,}911} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0{,}796} Hg$$

Объясните, будет ли какая-нибудь из частиц выступать в роли окислителя, восстановителя или претерпевать диспропорционирование.

6.10 Исходя из следующей диаграммы Латимера, вычислите значение суммраного E° для реакции

$$O_2 \xrightarrow{-0{,}125} HO_2 \xrightarrow{1{,}510} H_2O_2 \qquad 2HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$$

Приводя значение E°, выскажите мнение о термодинамической устойчивости HO_2 по отношению к диспропорционированию.

6.11 Используя потенциалы в кислом водном растворе $E^\circ(Pd^{2+}/Pd) = +0{,}915$ В и $E^\circ([PdCl_4]^{2-}/Pd) = +0{,}600$ В, вычислите константу равновесия следующей реакции в 1 М водном растворе HCl:

$$Pd^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-}(aq)$$

6.12 Вычислите потенциал при 25°C полуреакции восстановления $MnO_4^-(aq)$ до $MnO_2(тв.)$ в водном растворе при pH 9,00 и концентрации $MnO_4^-(aq)$ равной 1 М, $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = +1{,}69$ В.

7 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ

Комплексы металлов, в которых единственный центральный атом или ион окружен несколькими атомами или ионами, играют важную роль в неорганической химии, особенно в химии *d*-элементов. В этой главе дан обзор наиболее характерных способов расположения лигандов вокруг центрального атома металла. Затем на основе двух теоретических моделей обсуждается природа связи металл–лиганд. Сначала используется простая, но полезная теория кристаллического поля, которая базируется на электростатической модели связи, а затем обсуждается более сложная теория поля лигандов. Обе теории вводят параметр — энергию расщепления полем лигандов, связанный со спектроскопическими данными и магнитными свойствами комплексов. Этот же параметр помогает объяснить устойчивость комплексов и скорости реакций с их участием.

В химии *d*-металлов термин **комплекс** означает центральный атом или ион металла, окруженный набором лигандов. **Лиганд** — это ион или молекула, которые могут существовать независимо от комплекса. Примером комплекса служит $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, в котором ион Co^{3+} окружен шестью лигандами NH_3. Для обозначения нейтрального комплекса или ионного соединения, содержащего хотя бы один комплексный ион, используется термин **координационное соединение**. Так, и $[Ni(CO)_4]$, и $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ являются координационными соединениями. Комплекс представляет собой соединение кислоты Льюиса (центральный атом металла) с рядом оснований Льюиса (лиганды). Атом в основании Льюиса, который образует связь с центральным атомом комплекса, называют **донорным атомом**, так как он является донором электронов при образовании связи. Так, O — донорный атом в молекуле H_2O, выступающей в качестве лиганда. Атом металла или ион, кислота Льюиса в комплексе, носит название **акцептора**. В этой главе рассматриваются комплексы, содержащие атомы или ионы *d*-металлов, однако ионы *s*- и *p*-металлов также образуют комплексы (см. гл. 9).

Основные принципы геометрического строения комплексов *d*-металлов были установлены швейцарским химиком Альфредом Вернером (1866–1919), чьи труды были посвящены органической стереохимии. Вернер объединил интерпретации оптической и геометрической изомерии, примеры химических реакций и данные по электропроводности в работе, которая до сих пор остается классическим образцом того, как можно творчески и эффективно использовать совокупность физических и химических данных[1]. Поразительные цвета многих координационных соединений, которые отражают их электронное строение, были загадкой для Вернера. Природа цвета координационных соединений стала ясна, когда в 1930–1950-х гг. было проведено описание электронной структуры комплексов в терминах молекулярных орбиталей.

В настоящее время геометрическое строение комплексов *d*-металлов можно определить значительно большим числом методов, чем имел в своем распоряжении Вернер. Если удается получить монокристаллы, то использование рентгеноструктурного анализа (дополнение 2.1) позволяет определить точную геометрию, межатомные расстояния и углы в комплексе. Для изучения комплексов с временами жизни более нескольких микросекунд можно использовать ядерный магнитный резонанс (см. дополнительную информацию 2). Короткоживущие комплексы с временами жизни, сравнимыми с интервалами между перескоками частиц при диффузии в растворе (несколько наносекунд), можно изучить при помощи колебательной и электронной спектроскопии. Выводы о геометрии долгоживущих комплексов (классические комплексы Co(III), Cr(III), Pt(II), других 4*d*- и 5*d*-металлов и металлорганические соединения) в растворе можно сделать путем анализа реакций с их участием, а также изучая изомерию комплексов. Этот метод был использован Вернером, и он до сих пор дает информацию о синтезе комплексных соединений, а также помогает установить их строение.

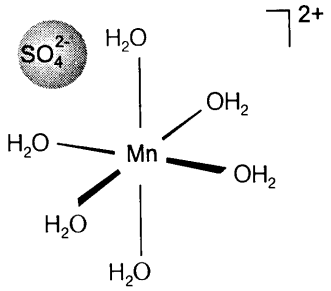
СТРОЕНИЕ И СИММЕТРИЯ

Во **внутрисферных комплексах** лиганды непосредственно связаны с центральным атомом или ионом. Эти непосредственно связанные с центральным ионом лиганды образуют **первичную координационную сферу комплекса**. Число лигандов в координационной сфере комплекса называют **координационным числом** (КЧ) комплекса. Как и в случае кристаллических соединений, координационные числа могут меняться в широких пределах (вплоть до 12), в этом и кроется причина структурного и химического разнообразия комплексов.

Хотя в данной главе все внимание сконцентрировано на внутрисферных комплексах, следует помнить, что комплексные катионы могут электростатически взаимодействовать с лигандами-анионами (и благодаря более слабым взаимодействиям с молекулами растворителя) без замещения уже присутствующих в комплексе лигандов (**1**). Продукты такого взаимодействия называют **внешнесферными комплексами** или **ионными парами**. Например, для ионов $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ и SO_4^{2-} равновесная концентрация внешнесферного комплекса $\{[Mn(OH_2)_6]^{2+}SO_4^{2-}\}$ может в зависимости от концентрации превышать кон-

[1] Очень хороший обзор истории структурной координационной химии дан в [Inorganic coordination compounds. Wiley, New York, 1981]. Переводы основных работ Вернера имеются в [*Kauffman G. B.*, Classics in coordination chemistry; I Selected papers of Alfred Werner. Dover, New York, 1968].

центрацию внутрисферного комплекса $[Mn(OH_2)_5SO_4]$, в котором лиганд SO_4^{2-} непосредственно связан с ионом металла. Следует помнить, что большинство методов определения равновесия реакций образования комплексов не делают различия между образованием внутрисферного или внешнесферного комплекса, а просто определяют сумму всех связанных лигандов. Во всех случаях, когда металл и лиганд имеют противоположные заряды, необходимо учитывать возможность образования внешнесферных комплексов.



1 $[Mn(OH_2)_6]SO_4$

Координационное число атома или иона d-металла не всегда очевидно из состава кристаллического соединения, поскольку молекулы растворителя и частицы, потенциально являющиеся лигандами, могут просто заполнять пространство в структуре, не образуя непосредственно связи с ионом металла. Например, рентгеноструктурное исследование $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ показало, что в его структуре присутствуют нейтральные комплексы $[Co(OH_2)_4(Cl)_2]$ и две некоординированные молекулы H_2O, занимающие вполне определенные положения в кристаллической структуре комплекса. Такие дополнительные молекулы растворителя называют **решеточным растворителем** или **кристаллизационным растворителем**.

7.1. Состав и строение комплексов

Координационное число комплекса определяется тремя факторами:

1. Размер центрального атома или иона.
2. Стерические взаимодействия между лигандами.
3. Электронные взаимодействия.

В целом комплексы, содержащие большие по размеру атомы и ионы элементов пятого и шестого периодов, имеют большие координационные числа. По тем же стерическим причинам объемные лиганды часто приводят к низким координационным числам. Высокие координационные числа чаще встречаются у элементов левой части ряда переходных металлов, имеющих большие радиусы. Они особенно характерны для ионов, содержащих небольшое число d-электронов, так как в этом случае ион металла может принять больше электронов от оснований Льюиса; одним из примеров служит $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Низкие координационные числа типичны для элементов правой части d-блока, особенно если ионы имеют большое число d-электронов, например $[PtCl_4]^{2-}$. Такие атомы менее склонны принимать электроны оснований Льюиса, являющихся потенциальными лигандами. Низкие координационные числа наблюдаются в тех случаях, когда лиганды могут образовывать кратные связи с центральным атомом, как в MnO_4^- и CrO_4^{2-}, так как электроны, предоставляемые каждым лигандом, исключают присоединение большего числа лигандов.

а) Низкие координационные числа

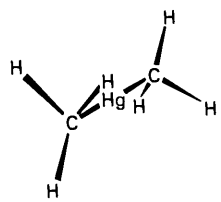
Наиболее известные комплексы с КЧ 2, образующиеся в растворах при обычных условиях, представляют собой линейные частицы ионов элементов 11-й и 12-й групп: Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II) (см. обобщающую схему 1). Одним из примеров является комплекс $[AgCl_2]^-$, с образованием которого связано растворение твердого хлорида серебра в водном растворе, содержащем избыток ионов Cl^-. Другим примером служит ядовитый комплекс $[Hg(CH_3)_2]$ (**2**), образующийся в природе при воздействии бактерий на ион $Hg^{2+}(aq)$. Также известен ряд линейных комплексов Au(I) с общей формулой LAuX, где X — галоген, а L — нейтральное основание Льюиса, как фосфин R_3P или тиоэфир R_2S. Тиоэфир в комплексе $[(R_2S)AuCl]$ легко замещается на более сильный донор SR^-[1]. Комплексы с КЧ 2 часто присоединяют дополнительные лиганды, образуя трех- или четырехкоординационные комплексы.

	Группа 11	Группа 12
Cu(I)	$X—Cu—X^-$ (X = Cl, Br)	
Ag(I)	$H_3N—Ag—NH_3^+$	
Au(I)	$R_3P—Au—PR_3^+$	$H_3C—Hg—CH_3$

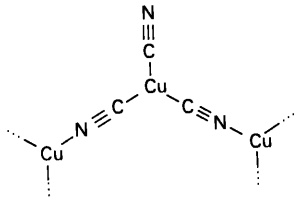
Обобщающая схема 1. Линейные комплексы

Формула, предполагающая наличие координационного соединения с КЧ 2, в некоторых случаях маскирует собой полимер с более высоким координационным числом. Например, соль $K[Cu(CN)_2]$ содержит цепочечный анион, в котором КЧ атомов меди равно 3 (**3**). Координационное число 3 редко встречается среди комплексов d-металлов. Соединения состава MX_3, где X — галоген, обычно построены из цепочек или сеток, которые содержат атомы металла с более

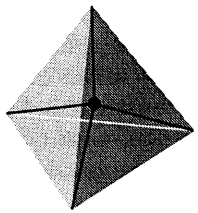
[1] Комплексы золота(I) применяют при лечении ревматоидного артрита, полагают, что важную роль играет взаимодействие Au(I) с меркапто-группами; см. [Platinum, gold, and other chemotherapeutic agents. Chemistry and biochemistry, ed. S. J. Lippard, ACS Symposium Series, No. 209. American Chemical Society, Washington, DC, 1983].



2 $[Hg(CH_3)_2]$



3 $[Cu(CN)_2]^-$



4 Тетраэдрический комплекс (T_d)

высоким координационным числом, соединенные друг с другом при помощи общих лигандов.

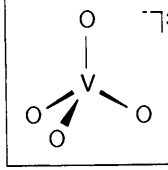
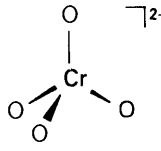
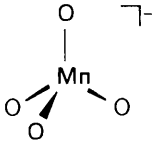
Комплексы с координационным числом 2 найдены для Cu^+ и Ag^+; эти комплексы легко присоединяют большее число лигандов, если они присутствуют в достаточном количестве. Нужно иметь в виду, что могут существовать комплексы с более высокими координационными числами, чем те, которые следуют из эмпирических формул.

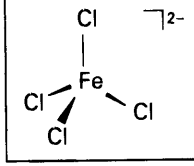
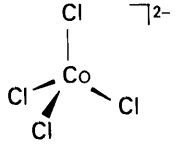
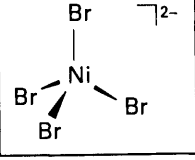
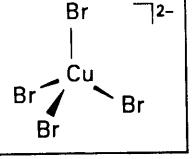
б) Координационное число четыре

Координационное число четыре найдено для огромного числа соединений. Тетраэдрические комплексы, имеющие симметрию, близкую к T_d (**4**), устойчивей, чем комплексы с более высокими координационными числами, если центральный атом имеет небольшой радиус и комплекс содержит крупные по размеру лиганды (как Cl^-, Br^- и I^-), так как в этом случае отталкивание лигандов друг от друга перекрывает выигрыш в энергии при образовании большего числа связей металл–лиганд[1]. Тетраэдрические комплексы характерны для оксоанионов атомов металлов левой части ряда d-элементов в высоких степенях окисления, как $[CrO_4]^{2-}$. Галогенидные комплексы ионов M^{2+} правой части ряда $3d$-металлов, например $[NiBr_4]^{2-}$, в основном тетраэдрические. Примеры комплексов каждого типа приведены на обобщающей схеме 2.

Вернер изучил ряд четырехкоординационных комплексов Pt(II), полученных при взаимодействии $PtCl_2$ с NH_3 и HCl. Для комплекса общей формулы ML_2X_2 возможен только один изомер, если комплекс тетраэдрический, и два изомера, если он квадратный (**5а**) и (**5б**). Поскольку Вернеру удалось выделить *два* неэлектролита состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, то он сделал заключение, что комплексы не могут быть тетраэдрическими, а в действительности являются квадратными (**6**). Комплекс с одинаковыми лигандами на смежных углах квадрата называют *цис*-изомером (**5а**), а комплекс с одинаковыми лигандами на противоположных углах квадрата — *транс*-изомером (**5б**). Различное пространственное расположение одних и тех же лигандов в комплексе назы-

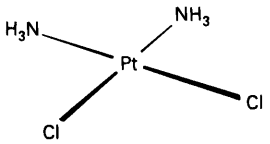
[1] Комплексы s- и p-элементов с КЧ 4, центральный атом которых не содержит свободных электронных пар, практически всегда тетраэдрические, например $[BeCl_4]^{2-}$, $[BF_4]^-$ и $[SnCl_4]$.

Группа 5	Группа 6	Группа 7
		

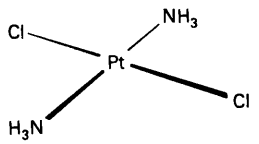
Группа 8	Группа 9	Группа 10	Группа 11
			

Обобщающая схема 2. Тетраэдрические комплексы

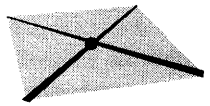
вают **геометрической изомерией**. Геометрическая изомерия представляет не только чисто академический интерес: комплексы платины применяют при химиотерапии рака, и было найдено, что эффективны только *цис*-комплексы Pt(II), так как они могут образовывать связи с основаниями ДНК в течение достаточно длительного периода времени.



5а *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



5б *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



6 Плоский квадратный комплекс (D_{4h})

Тетраэдрические комплексы предпочтительны, если центральный атом имеет небольшой радиус или комплекс содержит крупные по размеру лиганды; они типичны для оксоанионов атомов металлов левой части d-блока в высших степенях окисления и для галогенидных комплексов ионов M^{2+} элементов правой части $3d$-ряда. В квадратных комплексах возможна геометрическая изомерия.

Пример 7.1. ***Идентификация изомеров по химическим данным.***
Покажите, как, используя реакции на рис. 7.1, можно отнести комплексы к *цис*- или *транс*-изомерам.

Ответ. *цис*-Изомер реагирует с Ag_2O с потерей Cl^-. Продукт реакции присоединяет одну молекулу щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$, которая занимает два соседних положения в координационной сфере комплекса. *транс*-Изомер теряет Cl^-, но

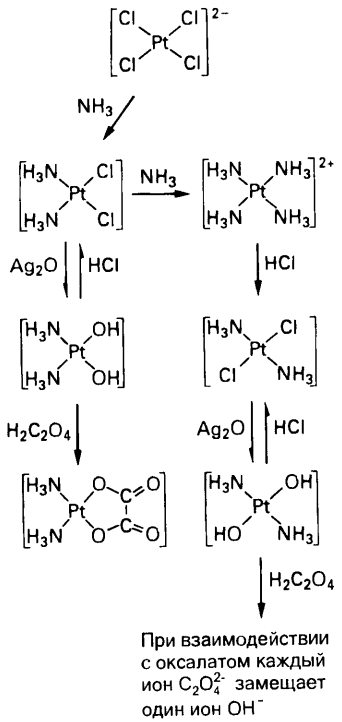


Рис. 7.1. Получение *цис-* и *транс*-дихлородиамминплатины(II) и химический метод идентификации изомеров.

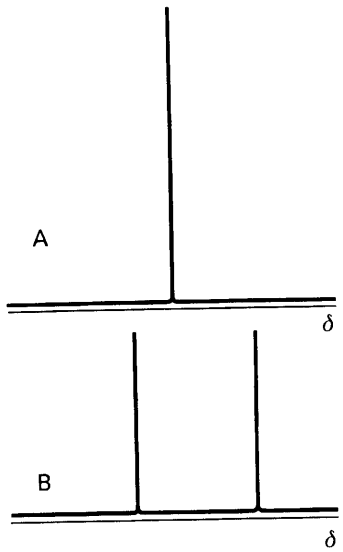
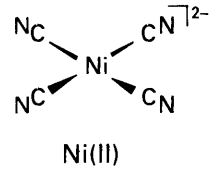
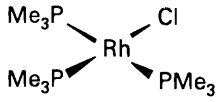
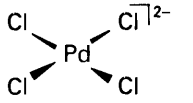
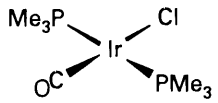
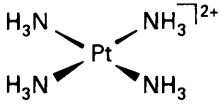
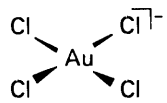


Рис. 7.2. Идеализированный спектр ЯМР изомерных комплексов Pt(II) с триалкилфосфином.

продукт не может заместить два лиганда OH^- только одной молекулой $H_2C_2O_4$. Разумным объяснением является то, что молекула $H_2C_2O_4$ не может образовать связь между двумя *транс*-позициями, так как расстояние между ними, равное по величине диагонали квадрата, слишком велико. Это заключение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Вопрос 7.1. Два квадратных изомера $[Pt(PR_3)_2BrCl]$ (где PR_3 — триалкилфосфин) имеют различные спектры ЯМР на ядрах ^{31}P (рис. 7.2). Один (A) имеет одну группу линий ^{31}P; другой (B) — два различных резонанса ^{31}P, каждый из которых подобен области резонанса A. Определите *цис-* и *транс*-изомер.

Среди $3d$-металлов плоские квадратные комплексы, как правило, образуют ионы металлов с электронной конфигурацией d^8 (например, Ni^{2+}) в комбинации с лигандами, которые могут образовывать π-связи, принимая электроны атомов металла, как в $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (см. обобщающую схему 3). Четырехкоординационные комплексы элементов с электронной конфигурацией d^8, относящихся ко второму и третьему ряду переходных металлов ($4d^8$ и $5d^8$), например комплексы Rh^+, Ir^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, практически всегда квадратные. Плоское расположение четырех заместителей может образовываться вокруг центрального атома при комплексообразовании с лигандом, содержащим жесткое

Группа 9	Группа 10	Группа 11
	 Ni(II)	
 Rh(I)	 Pd(II)	
 Ir(I)	 Pt(II)	 Au(III)

Обобщающая схема 3. Квадратные комплексы

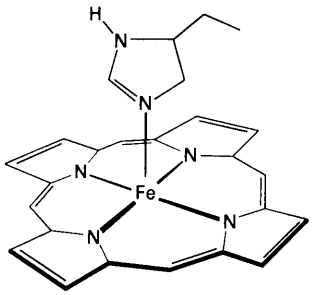
кольцо из четырех донорных атомов. Это очень похоже на ситуацию при образовании пятикоординационных порфириновых комплексов, описанных ниже.

Квадратные комплексы элементов первого ряда переходных металлов обычно образуются при взаимодействии атомов или ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^8, и π-акцепторных лигандов; четырехкоординационные комплексы элементов с электронной конфигурацией d^8, относящихся ко второму и третьему ряду переходных металлов, практически все квадратные, независимо от π-донорного или акцепторного характера лиганда.

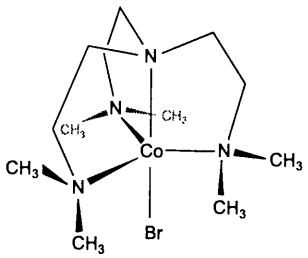
в) Координационное число пять

Пятикоординационные комплексы переходных металлов менее распространены, чем четырех- или шестикоординационные. При этом координационное окружение центрального атома или иона представляет собой квадратную пирамиду или тригональную бипирамиду. Однако на практике часто наблюдается искажение этих идеальных геометрий[1]. Форма тригональной бипирамиды

[1] В работе [*Muetterties E. L, Guggenberger L. J.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1748 (1974)] идентифицирован ряд пятикоординационных структур, которые показывают плавный переход от идеальной тригонально-бипирамидальной геометрии к идеальной квадратной пирамиде. Изучены следующие соединения: $[CdCl_5]^{3-}$ (тригональная бипирамида), $[P(C_6H_5)_5]$, $[Co(C_6H_7NO)_5]^{2+}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$, $[Nb(NC_5H_{10})_5]$, $[Sb(C_6H_5)_5]$ (квадратная пирамида).



7



8

приводит к уменьшению отталкивания лиганд–лиганд, однако стерические затруднения в случае полидентатных лигандов могут способствовать образованию квадратной пирамиды. Например, координация по типу квадратной пирамиды обнаружена среди биологически важных порфиринов, в которых кольцо лигандов навязывает квадратную структуру, а пятый лиганд присоединяется над плоскостью комплекса. Структура (**7**) представляет собой активный центр миоглобина — белка, являющегося переносчиком кислорода. Как будет показано в разд. 19.3, расположение атома Fe над плоскостью кольца важно для функционирования этого центра. В некоторых случаях пятикоординационное окружение вызывает полидентатный лиганд, содержащий донорный атом, который может занять аксиальное положение в тригональной бипирамиде, тогда как его остальные донорные атомы присоединяются по трем экваториальным позициям (**8**).

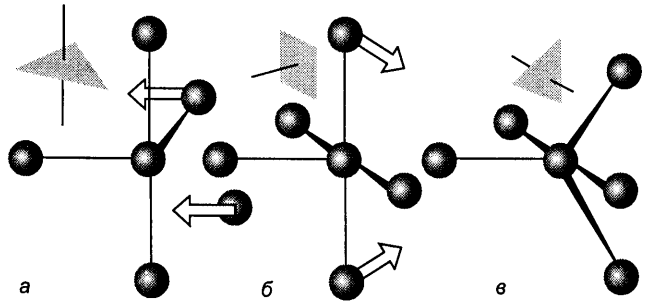
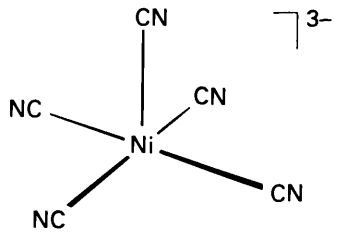
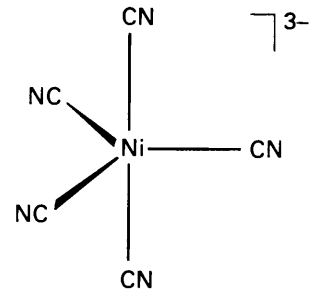


Рис. 7.3. Псевдовращение Бєрри, в котором тригональная бипирамида $[Fe(CO)_5]$ (***а***) искажается и превращается в квадратную пирамиду (***б***), а затем снова становится тригональной бипирамидой (***в***). При этом два карбонила, находящиеся первоначально в экваториальных положениях, становятся аксиальными. Примером комплекса подобного типа служит $[Fe(CO)_5]$.

Энергии различных по геометрии пятикоординационных комплексов часто незначительно отличаются друг от друга. Неустойчивость этого баланса подчеркивается тем фактом, что $[Ni(CN)_5]$ может существовать в одном кристалле как в виде квадратной пирамиды (**9а**), так и в виде тригональной бипирамиды (**9б**). В растворе тригонально-бипирамидальные комплексы с монодентатными лигандами зачастую очень подвижны, так что лиганд, находящийся в данный момент в аксиальном положении, переходит в следующий момент в экваториальное положение (переход от одной геометрии к другой может осуществляться путем псевдовращения Берри (рис. 7.3)). Например, нейтральный комплекс $[Fe(CO)_5]$ в кристалле имеет форму тригональной бипирамиды. Однако в растворе обмен лигандов между аксиальными и экваториальными позициями осуществляется настолько быстро, что его невозможно обнаружить при помощи спектроскопии ЯМР. Такой обмен можно идентифицировать при помощи ИК спектроскопии.



9а $[Ni(CN)_5]^{3-}$
(конфигурация квадратной пирамиды)



9б $[Ni(CN)_5]^{3-}$
(конфигурация тригональной бипирамиды)

В отсутствие полидентатных лигандов энергии разных по геометрии пятикоординационных комплексов отличаются незначительно; такие комплексы часто бывают подвижны.

г) Координационное число шесть

Координационное число шесть является наиболее распространенным для центрального атома с электронной конфигурацией от d^0 до d^9. Например, комплексы, образуемые ионами M^{3+} металлов $3d$-ряда, обычно являются октаэдрическими (**10**). Проиллюстрировать широкий спектр шестикоординационных комплексов можно следующими примерами: $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$ (d^0), $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (d^3), $[Mo(CO)_6]$ (d^6), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (d^5) $[RhCl_6]^{3-}$ (d^6). Даже некоторые галогениды f-элементов образуют шестикоординационные комплексы, однако для таких крупных катионов более характерны высокие координационные числа, в частности 8 и 9.

Практически все шестикоординационные комплексы, по крайней мере приблизительно, без использования теории групп, являются октаэдрическими. *Правильное* октаэдрическое (O_h) расположение лигандов особенно важно для КЧ 6 не только потому, что обнаружено для многих комплексов общей формулы ML_6, но и потому, что оно является исходной точкой обсуждения комплек-

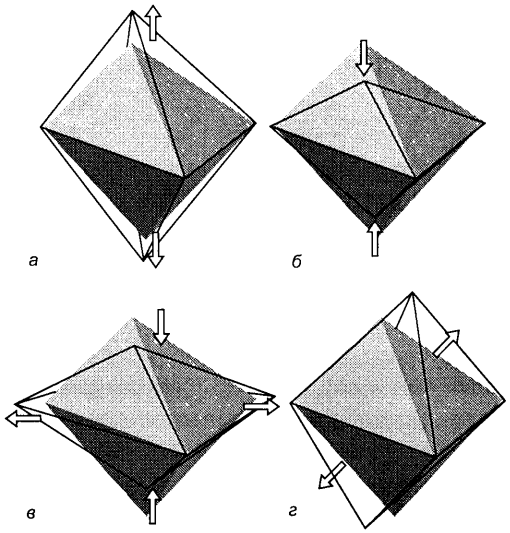
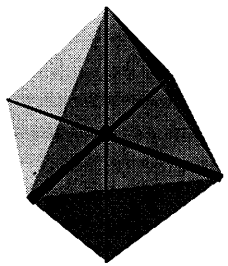
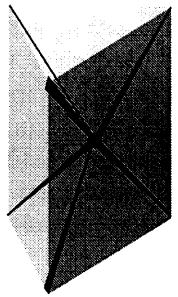


Рис. 7.4. Искажения правильного октаэдра: **а**, **б** — тетрагональные (D_{4h}); **в** — ромбическое (D_{2h}); **г** — тригональное (D_{3d}). Последний тип искажения может привести к тригональной призме (D_{3h}) при дальнейшем вращении на 60° содержащих стрелки граней.

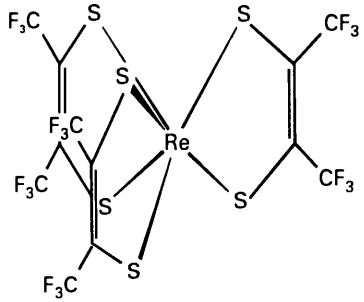
сов более низкой симметрии (рис. 7.4). Простейшим искажением симметрии O_h является тетрагональное (D_{4h}) искажение. Оно возникает, когда два лиганда, расположенные на одной оси, отличаются от четырех других. Для электронной конфигурации d^9 (особенно для комплексов Cu^{2+}) тетрагональное искажение (D_{4h}) может возникать даже в том случае, если все лиганды одинаковы. Встречаются также ромбическое (D_{2h}) и тригональное (D_{3d}) искажения. Тригональное искажение приводит к существованию большого семейства структур, промежуточных между идеальным октаэдром и тригональной призмой (D_{3h}).



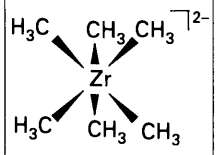
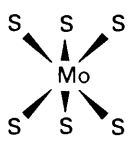
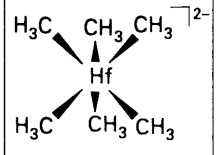
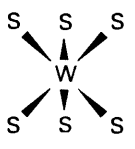
10 Октаэдрический комплекс (O_h)



11 Тригонально-призматический комплекс (D_{3h})



12 $[Re(S_2C_2(CF_3)_2)_3]$

Группа 4	Группа 5	Группа 6
 Zr(IV)		 Mo(VI)
 Hf(IV)		 W(VI)

Обобщающая схема 4. Тригонально-призматические комплексы

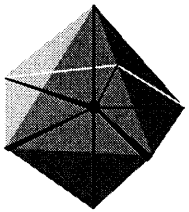
Комплексы в виде тригональной призмы (**11**) достаточно редки. Они обнаружены в кристаллических MoS_2 и WS_2, а также в ряде соединений с общей формулой $[M(S_2C_2R_2)_3]$ ((**12**), см. обобщающую схему 4) и в $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$, где центральный атом имеет электронную конфигурацию d^0. Подобные структуры требуют наличия или очень маленьких лигандов σ-доноров, или благоприятных взаимодействий лиганд–лиганд, которые принуждают комплекс принять тригонально-призматическую координацию. Подобные взаимодействия зачастую обеспечиваются лигандами, содержащими атомы серы, которые могут образовывать ковалентные связи друг с другом[1)].

Огромное число шестикоординационных комплексов являются октаэдрическими или имеют форму слегка искаженного октаэдра.

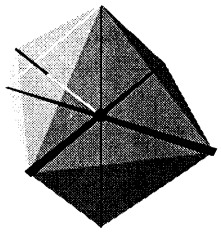
д) Более высокие координационные числа

Координационное число семь встречается у нескольких комплексов $3d$-металлов и у многих комплексов $4d$- и $5d$-металлов, где более крупный центральный атом может присоединить более шести лигандов. Оно напоминает координационное число пять тем, что разные геометрические формы близки по энергии. Эти предельные «идеальные» формы включают пентагональную бипирамиду (**13**), одношапочный октаэдр (**14**) и одношапочную тригональную призму (**15**) (в двух последних седьмой лиганд расположен над одной из граней). Очевидно, что существует ряд промежуточных структур и переходы между ними нетрудны. Примерами могут служить $[Mo(CNR)_7]^{2+}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[Ta(PR_3)_3Cl_4]$ и $[ReOCl_6]^{2-}$ среди d-металлов и $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ среди f-металлов. Заставить

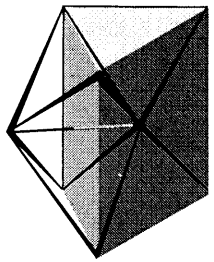
[1)] Структуры шестикоординационных тригонально-призматических комплексов циркония и гафния описаны и объяснены в работе [*Morse P. M., Girolami G. S.*, J. Am. Chem. Soc., **111**, 4114 (1989)].



13 Пентагонально-бипирамидальный комплекс (D_{5h})



14 Комплекс с конфигурацией одношапочного октаэдра



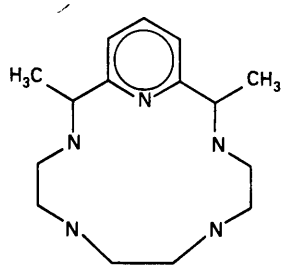
15 Комплекс с конфигурацией одношапочной тригональной призмы

легкий элемент принять координационное число семь, а не шесть можно путем синтеза кольца из пяти донорных атомов (**16**), которые занимают экваториальные позиции, оставляя аксиальные позиции свободными для двух дополнительных лигандов.

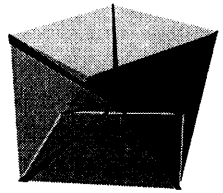
Стереохимическая нежесткость обнаруживается также для координационного числа восемь, поскольку такие комплексы могут быть в виде квадратной антипризмы (**17**) в одной структуре и в виде додекаэдра (**18**) в другой. Два примера комплексов с подобной геометрией приведены на схемах (**19**) и (**20**) соответственно.

Координационное число девять играет важную роль в структурах комплексов f-элементов, поскольку их относительно крупные ионы могут присоединить большое число лигандов. В качестве примера можно привести $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$. В кристаллических структурах соединений состава MCl_3, где M — атомы металлов от La до Gd, высокие координационные числа достигаются за счет мостиковых связей металл–галогенид–металл. Примером девятикоординационного комплекса d-элементов служит $[ReH_9]^{2-}$ (**21**), который содержит лиганды, достаточно маленькие по размеру, чтобы это координационное число было реализовано.

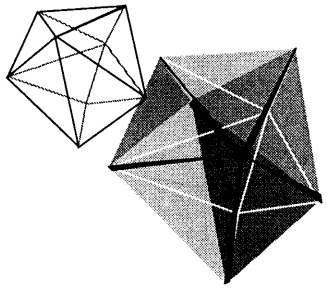
Координационные числа 10 и 12 встречаются в комплексах ионов M^{3+} f-элементов. Например, $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ (**22**), который образуется при взаимодействии солей Ce(IV) с азотной кислотой. Каждый лиганд NO_3^- связан с атомом



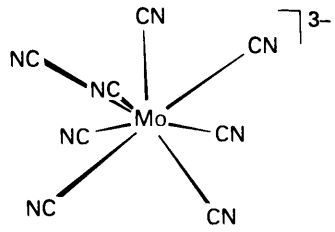
16



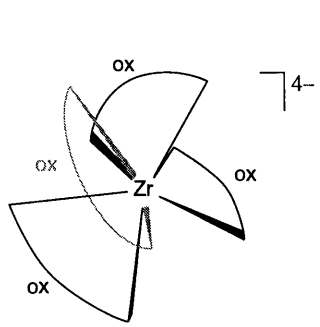
17 Комплекс с конфигурацией квадратной антипризмы



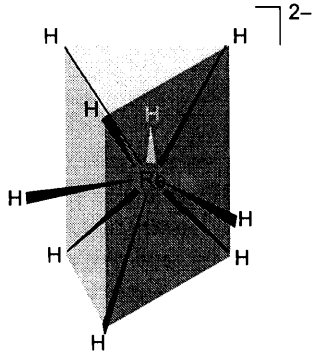
18 Додекаэдрический комплекс



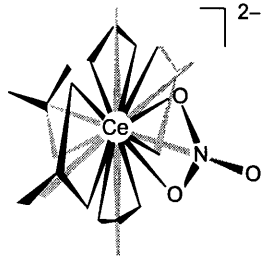
19 $[Mo(CN)_8]^{3-}$



20 $[Zr(ox)_4]^{4-}$



21 $[ReH_9]^{2-}$ (D_{3h})



22 $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$

металла двумя атомами кислорода. Примером десятикоординационного комплекса служит $[Th(OH_2)_2(ox)_4]$, в котором каждый оксалат-ион (ox, $C_2O_4^{2-}$) использует два атома O для образования связи с ионом тория. Такие высокие координационные числа редки для ионов M^{3+} d-элементов.

Более крупные атомы или ионы, в особенности f-элементов, образуют комплексы с высокими координационными числами; координационное число девять наиболее характерно для комплексов f-элементов.

е) Полиядерные комплексы металлов

Сравнительно недавно пристальное внимание исследователей стал привлекать синтез **полиядерных комплексов**, которые содержат более одного атома металла (рис. 7.5). В некоторых случаях атомы металла удерживаются вместе посредством мостиковых лигандов, в других — образуются связи металл— металл, а в третьих — осуществляются оба типа связи. Термин **металлический кластер** обычно относится к полиядерным комплексам, где присутствуют связи металл— металл. Если связи металл–металл отсутствуют, полиядерные ком-

плексы называют **каркасными комплексами** (или каркасными соединениями)[1].

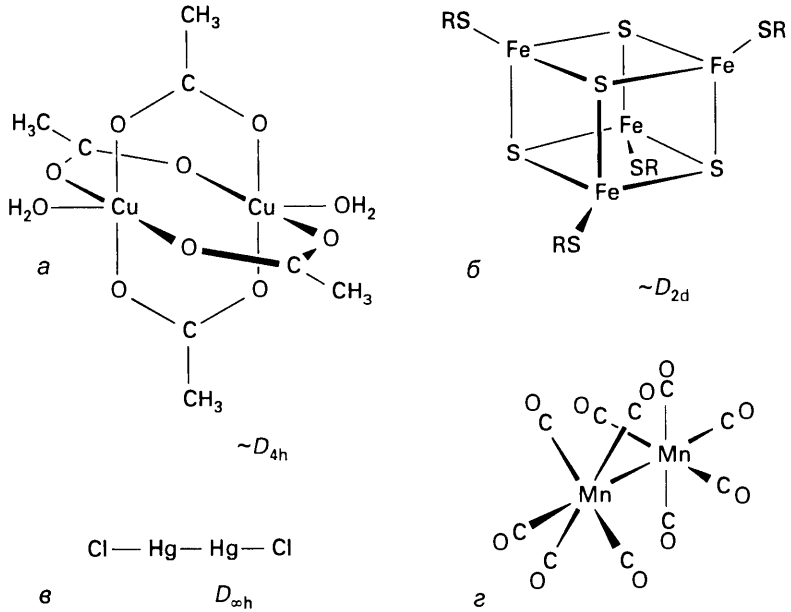


Рис. 7.5. Характерные типы полиядерных комплексов металлов: *а* — димер ацетата меди(II), в котором присутствуют крайне слабые связи металл–металл; *б* — искусственный комплекс со связями Fe–S, который моделирует биохимически важные агенты, переносящие электроны; *в* — хлорид ртути(I) с прочной связью Hg–Hg; *г* — комплекс $[Mn_2(CO)_{10}]$, существующий благодаря связи Mn–Mn.

Каркасные комплексы могут содержать разнообразные анионные лиганды. Например, в комплексе на рис. 7.5,*а* два иона Cu^{2+} удерживаются посредством ацетатных мостиков. На рис. 7.5,*б* приведен пример кубической структуры, образованной из четырех атомов Fe, которые связаны лигандами RS^-. Этот тип структуры имеет огромное биологическое значение, поскольку комплексы с подобной структурой принимают участие в большом числе биохимических окислительно-восстановительных реакций (разд. 19.6).

С развитием современных структурных методов исследования, таких, как автоматические рентгеновские дифрактометры, многоядерная спекроскопия ЯМР, были открыты многие полиядерные кластеры, содержащие связи металл–металл. Простым примером являются катион ртути(I) Hg_2^{2+} и его комплексы типа $[Hg_2Cl_2]$ (рис. 7.5,*в*). Металлический кластер, содержащий лиганды CO, показан на рис. 7.5,*г*. Кластерные и каркасные соединения d-элементов подробно рассматриваются в разд. 9.9 и 16.10.

[1] Следует различать каркасные соединения и клатраты (или соединения включения), в которых молекулы одного сорта занимают полости в каркасе, образованном молекулами другого сорта.

Полиядерные комплексы содержат более одного атома металла, их подразделяют на металлические кластеры, если присутствуют связи M–M, и каркасные комплексы, если атомы металла связаны посредством мостиковых лигандов.

7.2. Наиболее типичные лиганды и номенклатура

В этом разделе изложены некоторые ключевые принципы номенклатуры и приведен ряд наиболее часто встречающихся лигандов[1]. Более детальное руководство дано в конце книги (дополнительная информация 1). Сначала рассматриваются комплексы, содержащие **монодентатные лиганды**, которые занимают только одну позицию в координационной сфере центрального атома или иона металла. Этим они отличаются от **полидентатных лигандов**, которые занимают несколько позиций в координационной сфере.

а) Номенклатура

В табл. 7.1 приведены названия и формулы ряда часто встречающихся простых лигандов. В табл. 7.2 даны греческие префиксы, используемые для обозначения числа лигандов каждого типа в комплексе.

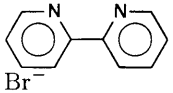
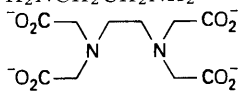
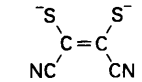
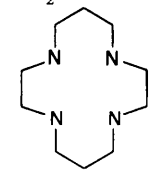
В названии комплекса сначала указывают лиганды в следующем порядке: анионы, нейтральные молекулы, катионы (в формулах принят обратный порядок). За этим следует название металла, причем в скобках записывают его степень окисления, например гексаамминкобальт(III) для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, или указывают общий заряд комплекса — гексаамминкобальт(3+). Суффикс -ат добавляют к названию металла (иногда используется его латинское название), если комплекс представляет собой анион — гексацианоферрат(II) для $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Количество однотипных лигандов в комплексе указывается префиксами моно-, ди-, три- и тетра-. Те же самые префиксы используются для обозначения количества атомов металла, если их больше чем один, например октахлородиренат(III) $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (**23**). В том случае, если возможна путаница с названием лиганда (например, оно уже содержит префикс, как в случае этилендиамина (en) $H_2NCH_2CH_2NH_2$), то используются альтернативные префиксы бис-, трис- и тетракис-, а название лиганда указывают в скобках. Так, название дихлоро- не вызывает сомнений, а трис(этилендиамин) более точно показывает, что в комплексе присутствуют три лиганда en, как в катионе трис(этилендиамин)кобальт(II) $[Co(en)_3]^{2+}$. Мостиковые лиганды, связывающие два центральных атома, обозначают префиксом μ-, который добавляют перед названием соответствующего лиганда, например μ-оксобис(пентаамминхром(III)) (**24**).

Формула комплекса должна записываться в квадратных скобках независимо от его заряда. Однако в повседневной практике нейтральные комплек-

[1] Принятая в отечественной литературе система правил для записи названий и формул комплексных соединений отличается от той, которая используется в англоязычной литературе. В соответствии с этим в авторский текст были внесены определенные изменения. — *Прим. ред.*

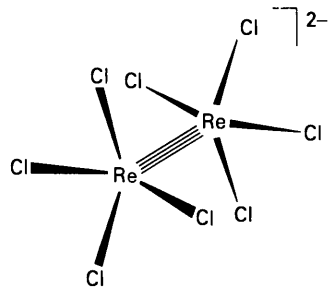
Таблица 7.1. Типичные лиганды и их названия

Название	*Формула*	*Обозначение*	*Дентатность*[a)]
Ацетилацетонато	$(CH_3COCHCOCH_3)^-$	acac	2(O)
Аммин	NH_3		1(N)
Аква	OH_2		1(O)
2,2-Бипиридин		bipy	2(N)
Бромо	Br^-		1(Br)
Карбонато	CO_3^{2-}		1(O) или 2(O)
Карбонил	CO		1(C)
Хлоро	Cl^-		1(Cl)
Циано	CN^-		1(C)
Диэтилентриамин	$NH(C_2H_4NH_2)_2$	dien	3(N)
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	en	2(N)
Этилендиаминтетраацетато		edta	6(N,O)
Глицинато	$NH_2CH_2CO_2^-$	gly	2(N,O)
Гидридо	H^-		1
Гидроксо	OH^-		1(O)
Малеонитрилдитиолато		mnt	2(S)
Нитрилотриацетато	$N(CH_2CO_2^-)_3$	nta	4(N,O)
Оксо	O^{2-}		1
Оксалато	$C_2O_4^{2-}$	ox	2(O)
Нитрито	NO_2^-		1(O)
Тетраазациклотетрадекан		cyclam	4(N)
Тиоцианато	SCN^-		1(S)
Изотиоцианато	SCN^-		1(N)
2,2′,2″-Триаминотриэтиламин	$N(C_2H_4NH_2)_3$	tren	4(N)

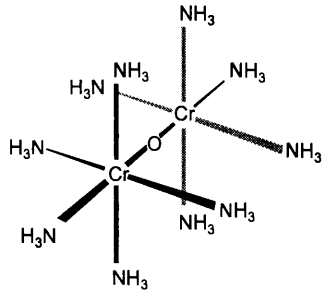
[a)] Буквы в скобках указывают донорный атом.

Таблица 7.2. Префиксы, используемые в названиях комплексов

Префикс	*Значение*	*Префикс*	*Значение*
Моно-	1	Гепта-	7
Ди-, бис-	2	Окта-	8
Три-, трис-	3	Нона-	9
Тетра-, тетракис-	4	Дека-	10
Пента-	5	Ундека-	11
Гекса-	6	Додека-	12



23 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (D_{4h})



24 μ-Оксо-бис(пентаамминхром(III))

сы и оксоанионы часто записывают без скобок: $Ni(CO)_4$ — тетракарбонилникель(0)[1)], MnO_4^- — тетраоксоманганат(VII) («перманганат»). Сначала записывают символ металла, затем лиганды-катионы, нейтральные лиганды и лиганды-анионы, например $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ — дихлоротетраамминкобальт(III). (Этот порядок иногда меняют, чтобы пояснить, какой из лигандов участвует в реакции.) Формулы многоатомных лигандов иногда записывают в необычном порядке (как OH_2 в $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ — гексаакважелезо(II)), располагая первым донорный атом, примыкающий к атому металла, таким образом поясняя структуру комплекса.

Названия лигандов приведены в табл. 7.1.

б) Амбидентатные лиганды

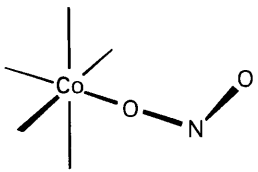
Лиганд, содержащий несколько различных донорных атомов, называют **амбидентатным**. Примером служит тиоцианат-ион (NCS^-), который может присоединяться к атому металла или через атом N, образуя изотиоцианатные комплексы, или через атом S, образуя тиоцианатные комплексы. Другой пример амбидентатного лиганда — NO_2^-: при образовании связи $M-NO_2^-$ лиганд называется нитро-, а если возникает связь $M-ONO^-$ — нитрито-[2)].

Существование амбидентатных лигандов создает возможность существования **изомерии связи**, при которой один и тот же лиганд может образовывать связь через различные атомы. Этот тип изомерии объясняет существование красных и желтых изомеров состава $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$. Красное соединение содержит нитрито-связь Co—O (**25**). Желтый изомер, образующийся при стоянии в течение некоторого времени неустойчивого красного изомера, содержит нитро-связь Co—N (**26**).

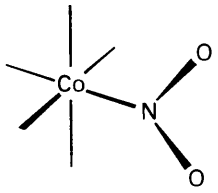
Амбидентатные лиганды приводят к существованию изомерии связи.

[1)] При присваивании степеней окисления в карбонильных комплексах считают, что общий заряд CO равен 0.

[2)] Много других интересных примеров, включая временную изомерию связи, приведены в работе [*Burmeister J. L.*, Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination chemistry, Coord. Chem. Rev., **105**, 77 (1990)].



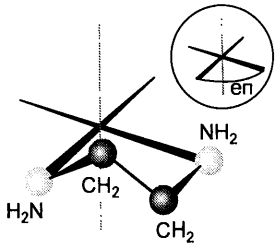
25 Нитрито-лиганд



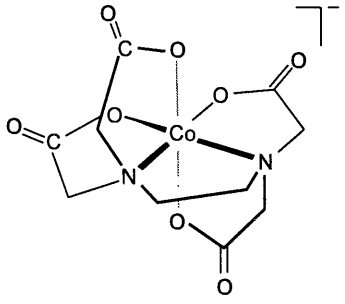
26 Нитро-лиганд

в) Хелатные лиганды

Полидентатные лиганды могут образовывать **хелат** (от греческого слова «клешня»), т. е. комплекс, в котором лиганд образует цикл, включающий атом металла. Примером служит бидентатный лиганд этилендиамин, который образует пятичленный цикл, присоединяя оба атома N к одному атому металла (**27**). Гексадентатный лиганд этилендиаминтетрауксусная кислота в виде своего аниона (edta) может занимать шесть позиций в координационной сфере центрального атома и образовывать сложный комплекс с пятью пятичленными циклами (**28**). Этот лиганд используется для связывания ионов металла, например Ca^{2+}, в жесткой воде. В табл. 7.1 приведены некоторые наиболее часто встречающиеся хелатообразующие лиганды.



27 Лиганд этилендиамин (en)



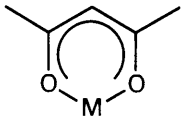
28 $[Co(edta)]^-$

Пример 7.2. ***Присваивание названий комплексам.***
Назовите комплексы: а) *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$; б) $[Ni(CO)_3(py)]$; в) $[Cr(edta)]^-$.

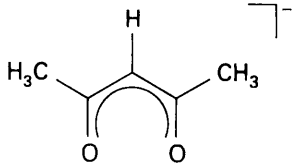
Ответ. а) Комплекс содержит два анионных лиганда (Cl^-) и четыре нейтральных лиганда (NH_3); следовательно, степень окисления платины должна быть равна +4. С учетом правил, изложенных выше, название комплекса — *транс*-дихлоротетраамминплатина(IV). б) Лиганды CO и py (пиридин) нейтральные, так что степень окисления никеля должна быть равна 0. Значит, название комплекса — трикарбонилпиридинникель(0). в) Этот комплекс содержит гексадентатный лиганд — ион $edta^{4-}$ — в качестве единственного лиганда. Если центральный ион металла Cr^{3+}, то комплекс в целом имеет заряд −1 и называется этилендиаминтетраацетатохромат(III).

Вопрос 7.2. Напишите формулы следующих комплексов: а) *цис*-дихлородиакваплатина(II); б) тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III); в) трис(этилендиамин)родий(III).

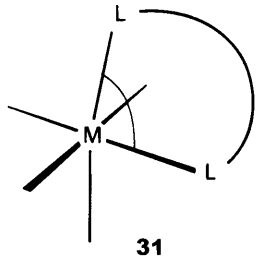
В хелатах, образованных насыщенными органическими лигандами, как этилендиамин, пятичленный цикл может принять конформацию, в которой сохраняются тетраэдрические углы в молекуле лиганда и, кроме того, достигаются характерные для октаэдрических комплексов величины углов L−M−L, равные 90°. Шестичленные циклы могут быть устойчивы со стерической точки зрения или благодаря делокализации электронов при участии их π-орбиталей. Например, бидентатные β-дикетоны координируются к центральному атому в виде анионов своих енольных форм, образуя шестичленные циклы (**29**). Важным примером служит анион ацетилацетонат $CH_3COCHCOCH_3^-$ ((**30**), acac). Поскольку биохимически важные аминокислоты могут образовывать пяти- или шестичленные циклы, то они также легко образуют хелаты.



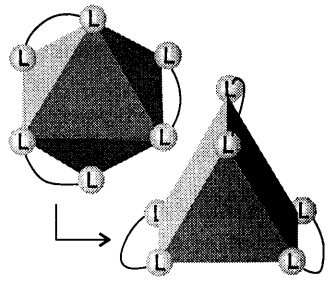
29



30



31



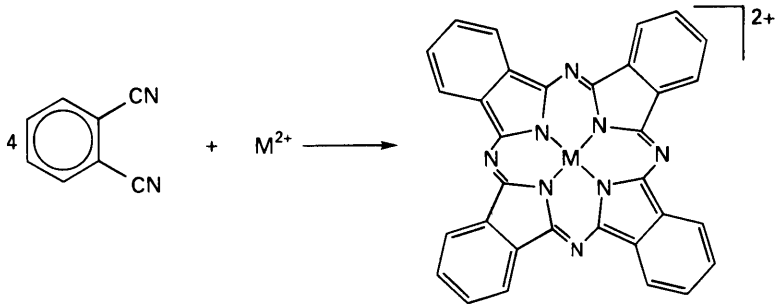
32

Степень напряжения в хелатных лигандах часто выражается величиной **угла L−M−L** хелатного кольца (**31**). Наличие хелатного лиганда, допускающего лишь небольшой угол L−M−L, является одной из основных причин, вызывающих искажение октаэдрической геометрии шестикоординационных комплексов до тригонально-призматической (**32**).

Полидентатные лиганды могут образовывать хелаты; бидентатный лиганд, образующий маленький угол L−M−L, может вызвать искажения стандартной геометрии структуры.

г) Темплатный эффект (матричный эффект)

Реакцией конденсации называют реакцию, в которой между двумя молекулами образуется связь и небольшая молекула — чаще всего H_2O уходит из сферы реакции. Ион металла, например Ni(II), можно использовать для того, чтобы собрать вместе группу лигандов, которые затем претерпевают реакцию конденсации друг с другом, образуя макроциклические лиганды. Это явление, называемое **темплатным эффектом**, можно использовать для синтеза разнообразных макроциклических лигандов. Пример **темплатного синтеза**, т. е. синтеза, в котором на некоторой стадии используется темплатный эффект, начинается с координации к иону металла четырех молекул 1,2-дицианобензола. Лиганды затем реагируют друг с другом, образуя плоский квадратный комплекс Ni(II).



Происхождение темплатного эффекта может быть связано или с кинетикой, или с термодинамикой процесса. Например, конденсация может происходить либо благодаря возрастанию скорости реакции между координированными молекулами лигандов (вследствие их близкого пространственного расположения или электронных эффектов), либо из-за особой устойчивости образующегося хелатного цикла[1)].

||| При темплатном синтезе макроциклических лигандов используется темплатный эффект, заключающийся в образовании макроциклического лиганда из меньших по размеру лигандов, связанных с центральным атомом металла.

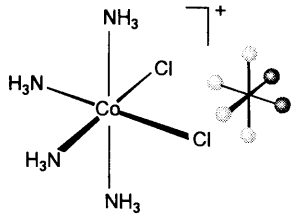
7.3. Изомерия и хиральность

Трехмерные октаэдрические комплексы демонстрируют намного большее разнообразие изомеров, чем двумерные квадратные комплексы. В частности, октаэдрические комплексы могут проявлять как геометрическую, так и оптическую изомерию.

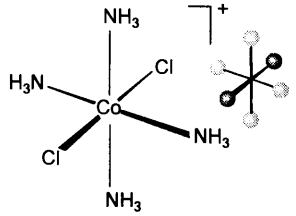
[1)] Причины происхождения темплатного эффекта в случае комплексов Pt(II), для которых благодаря относительно медленной скорости образования комплексов возможно изучить все детали реакции, рассмотрены в работе [*Sheeran D. J., Mertes K. B.*, J. Am. Chem. Soc., **112**, 1055 (1990)].

а) Геометрическая изомерия шестикоординационных комплексов

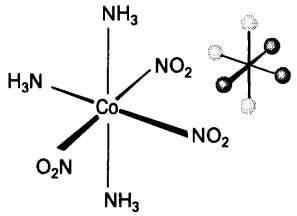
Один тип геометрической изомерии в шестикоординационных комплексах напоминает таковую в квадратных комплексах. Например, два лиганда Y комплекса $[MX_4Y_2]$ можно расположить в соседних углах октаэдра, при этом образуется *цис*-изомер (**33**), или в диаметрально противоположных, что приводит к *транс*-изомеру (**34**). В случае высокосимметричных лигандов *транс*-изомер имеет симметрию D_{4h}, а *цис*-изомер — симметрию C_{2v}.



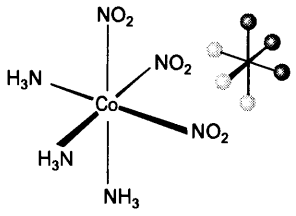
33 *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



34 *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



35 *ос*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$



36 *гран*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Другой тип геометрической изомерии возникает в комплексах состава $[MX_3Y_3]$. Например, одним из продуктов окисления Co(II) в присутствии нитрит-ионов и аммиака является желтый не проводящий электрический ток тринитротриамминкобальт(III) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.

Существует два способа размещения лигандов в комплексах $[MX_3Y_3]$. В одном изомере три лиганда X располагаются в одной плоскости, а три лиганда Y — в перпендикулярной к ней (**35**). Этот комплекс называют *ос*-изомером. Во втором изомере все три лиганда X (или Y) расположены рядом друг с другом и занимают углы одной из треугольных граней октаэдра (**36**); этот комплекс называют *гран*-изомером. Методы синтеза таких изомеров изложены в дополнении 7.1.

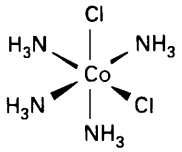
||| Октаэдрические комплексы состава $[MX_4Y_2]$ существуют в виде геометрических *цис*- и *транс*-изомеров; октаэдрические комплексы состава $[MX_3Y_3]$ существуют в виде геометрических *ос*- и *гран*-изомеров.

Дополнение 7.1. ***Синтез определенных изомеров***

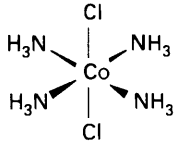
Синтез конкретного изомера зачастую требует некоторых изменений условий синтеза. Например, наиболее устойчивый комплекс Co(II) в аммиачном растворе солей Co(II) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ лишь медленно окисляется воздухом до $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. В результате можно синтезировать множество комплексов, содержащих наряду с NH_3 другие лиганды, пропуская воздух через раствор, содержащий аммиак и соль Co(II). Используя карбонат аммония, синтезируют $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, в котором CO_3^{2-} является бидентатным лигандом и занимает две соседние позиции в координационной сфере кобальта. Комплекс *цис*-$[Co(NH_3)_4L_2]$ можно получить путем разложения содержащего карбонат-ионы комплекса в кислом растворе. При использовании концентрированной соляной кислоты выделяют фиолетовое соединение *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (**Д1**):

$$[Co(NH_3)_4(CO_3)]^+(aq) + 2H^+(aq) + 3Cl^-(aq) \longrightarrow$$
$$\textit{цис}\text{-}[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl(\text{тв.}) + H_2CO_3(aq)$$

Наоборот, при реакции со смесью HCl и H_2SO_4 получается ярко-зеленый *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (**Д2**)



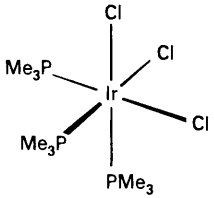
Д1



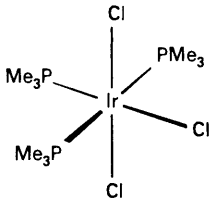
Д2

Пример 7.3. ***Определение типа изомерии.***

При реакции, известной как «окислительное присоединение», четырехкоординационный квадратный комплекс $[Ir(PMe_3)_3Cl]$ (где PMe_3 — триметилфосфин) реагирует с Cl_2, образуя два шестикоординационных продукта состава $[Ir(PMe_3)_3Cl_3]$. Спектр ЯМР на ядрах ^{31}P показывает наличие одного окружения P в одном из этих изомеров и двух разных в другом. Какие изомеры возможны?



37 *гран*-$[Ir(PMe_3)_3Cl_3]$



38 *ос*-$[Ir(PMe_3)_3Cl_3]$

Ответ. Поскольку комплексы имеют состав $[MX_3Y_3]$, то можно ожидать *гран*- и *ос*-изомеры. Структуры (**37**) и (**38**) показывают расположение трех ионов Cl^- в *гран*- и *ос*-изомере. В *гран*-изомере все атомы P эквивалентны, а в *ос*-изомере существует два различных окружения.

Вопрос 7.3. При реакции аниона аминокислоты глицина $H_2NCH_2CO_2^-$ (gly^-) с оксидом Co(III) образуются два не проводящих электрический ток *гран*- и *ос*-изомера $[Co(gly)_3]$, в которых атомы N и O лиганда gly^- координируются к Co(III). Изобразите два изомера.

б) Хиральность и оптическая изомерия

Хиральный комплекс — это комплекс, который несовместим со своим зеркальным отражением. Существование пары хиральных комплексов, которые представляют собой зеркальное отражение друг друга (как правая и левая рука) и имеют достаточно длинные для отделения друг от друга времена жизни, называют **оптической изомерией**. Вместе два зеркальных изомера образуют **пару энантиомеров**. Оптические изомеры называются так потому, что они оптически активны, т. е. один энантиомер вращает плоскость поляризации света в одном направлении, а другой вращает ее на тот же угол, но в противоположном направлении.

В качестве примера оптической изомерии рассмотрим продукты реакции Co(III) и этилендиамина. Продукты представляют собой пару дихлорокомплексов, один из которых фиолетовый, а другой зеленый. Они представляют собой соответственно *цис*- и *транс*-изомеры дихлоробис(этилендиамин)кобальта(III) $[Co(en)_2Cl_2]^+$. (При реакции также образуется желтый комплекс трис(этилендиамин)кобальт(III) $[Co(en)_3]^{3+}$.) Как видно из рис. 7.6, *цис*-изомер невозможно совместить с его зеркальным отражением. Значит, он является хиральным и, поскольку комплексы долгоживущие, оптически акивным. *Транс*-изомер имеет плоскость симметрии и может быть совмещен со своим зеркальным отражением; он ахирален и оптически неактивен.

Формальным критерием хиральности служит отсутствие в структуре комплекса зеркально-поворотной оси S_n, (см. разд. 4.4). Существование подобного элемента симметрии подразумевается при наличии либо плоскости симметрии, проходящей через центральный атом (что эквивалентно оси S_1), либо центра симметрии (что эквивалентно оси S_2). И если какой-либо из этих элементов присутствует, то комплекс является ахиральным. Как отмечалось в разд. 4.4, следует внимательно относиться к присутствию зеркально-поворотных осей более высокого порядка (особенно S_4), так как присутствие любой оси S_n подразумевает ахиральность (отсутствие хиральности). Пример частиц, в структуре которых существует ось S_4, но отсутствуют оси S_1 и S_2, был дан на схеме (**12**) в гл. 4.

Пример 7.4. ***Распознавание хиральности.***

Какие из комплексов являются хиральными: а) $[Cr(edta)]^-$; б) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$; в) $[Pt(dien)Cl]^+$?

Ответ. Комплексы схематически показаны на схемах (**39**), (**40**) и (**41**). Структуры (**39**) и (**40**) не имеют плоскости симметрии или центра инверсии; таким образом, они обе хиральны (у них также нет оси S_n более высокого порядка); структура

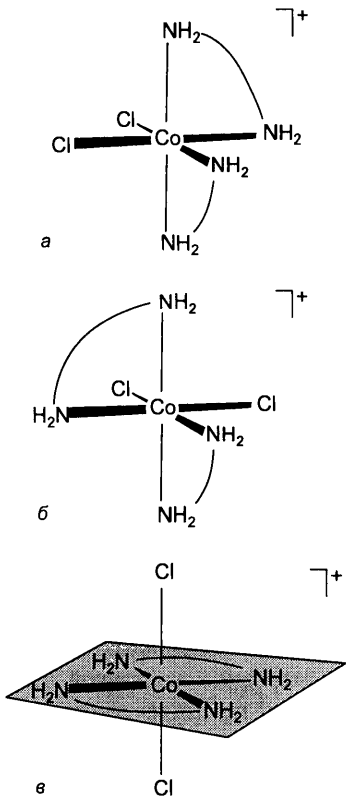


Рис. 7.6. Энантиомеры *цис*-$[Co(en)_2Cl_2]$ (*а*) и (*б*) и ахиральный *транс*-изомер (*в*). Дугами изображены мостики CH_2CH_2 лигандов en. Показана плоскость симметрии, означающая присутствие оси S_1.

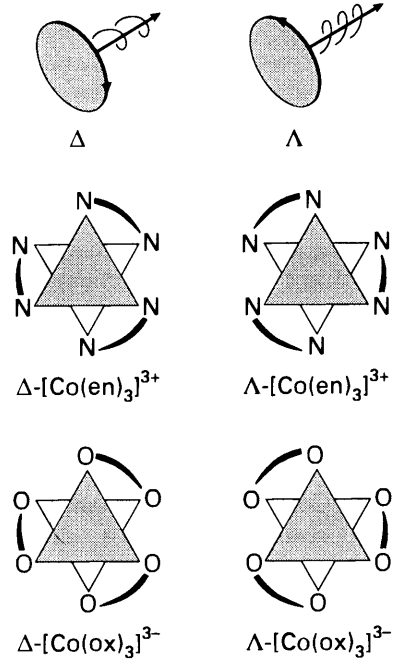


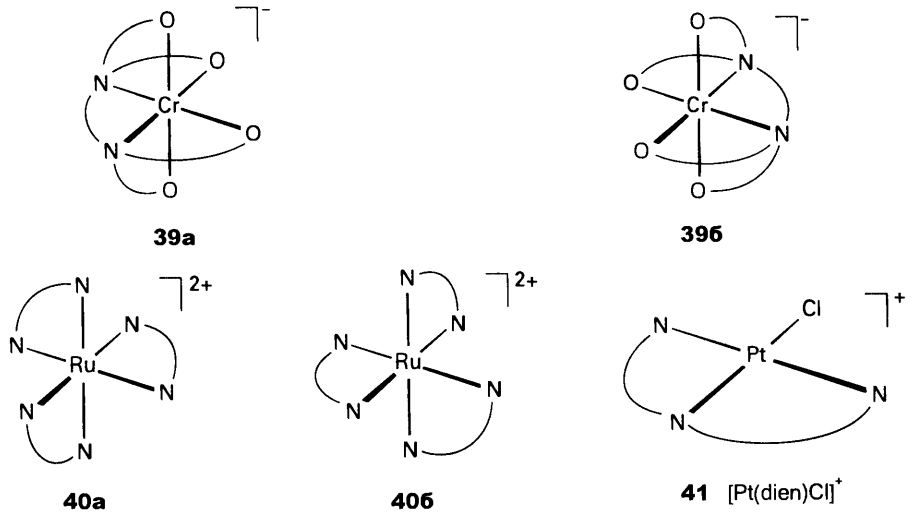
Рис. 7.7. Абсолютные конфигурации комплексов $[M(L{-}L)_3]$; Δ обозначает правый поворот, Λ — левый. В верхней части рисунка показаны правый и левый винты соответственно.

(**41**) имеет плоскость симметрии и, следовательно, является ахиральной. (Хотя группы CH_2 в лиганде dien не лежат в плоскости симметрии, они быстро колеблются над и под плоскостью.)

Вопрос 7.4. Какие из комплексов хиральны: а) *цис*-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$; б) *транс*-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$; в) *цис*-$[RhH(CO)(PR_3)_2]$?

Абсолютную конфигурацию хирального комплекса описывают, используя его проекцию вдоль оси третьего порядка правильного октаэдра и обращая внимание на то, является ли спираль, образованная лигандами, правой или левой (рис. 7.7). Правую спираль обозначают Δ, а левую — Λ. Обозначение абсолютной конфигурации необходимо отличать от найденного экспериментально направления вращения плоскости поляризованного света: одни Λ-соединения вращают плоскость поляризации в одном направлении, другие — в другом, и направление вращения может меняться в зависимости от длины волны. Изомер, вращающий при данной длине волны плоскость поляризации вправо (если смотреть навстречу свету), обозначают d-изомер или (+)-изомер, вращающий плоскость влево обозначают l-изомер или (−)-изомер.

Комплексы, в которых отсутствует ось S_n, являются хиральными и, если они достаточно долгоживущие, оптически активными.



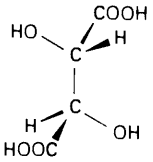
в) Разделение энантиомеров

Оптическая активность является единственным физическим свойством, в котором проявляется хиральность соединения, содержащего один хиральный центр. Однако как только хиральных центров становится больше одного, затрагиваются и другие физические свойства, например растворимость и температура плавления, поскольку данные свойства зависят от силы межмолекулярных взаимодействий, которые различны у различных изомеров (как существуют разные силы между данной гайкой и болтами с левой и правой резьбой). Поэтому одним из методов разделения пары энантиомеров на индивидуальные изомеры является приготовление **диастереомеров**. Диастереомеры представляют собой изомерные соединения, которые содержат два хиральных центра. Один хиральный центр имеет одинаковую абсолютную конфигурацию в обоих изомерах, а другой существует в виде двух энантиомеров. Примером диастереомеров служат две соли энантиомерной пары катионов A с оптически чистым анионом B, имеющие состав [Δ-A][Δ-B] и [Λ-A][Δ-B]. Поскольку диастереомеры отличаются друг от друга по физическим свойствам (например, по растворимости), то их можно разделить обычными методами. Эта процедура описана в дополнении 7.2.

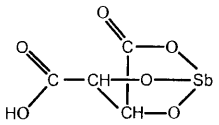
Для разделения хиральных комплексов можно использовать образование диастереомеров.

Дополнение 7.2. ***Типичная процедура разделения хиральных изомеров***

Классическая процедура разделения хиральных изомеров начинается с выделения природных оптически активных частиц из биохимического источника (многие природные соединения являются хиральными). Удобным соединением является d-винная кислота (**Д3**) — карбоновая кислота, получаемая из винограда. Эта молекула является хелатным лигандом при комплексообразовании с сурьмой, так что удобным реагентом для разделения является калиевая соль однозарядного d-антимонилтартрат-аниона (**Д4**). Анион используется для разделения $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ следующим образом.



Д3 d-Винная кислота



Д4 $[SbC_4H_4O_7]^-$

Смесь энантиомеров комплекса кобальта(III) растворяют в теплой воде и добавляют раствор d-антимонилтартрата калия. Смесь немедленно охлаждают до начала кристаллизации. Менее растворимый диастереомер $\{l\text{-}[Co(en)_2(NO_2)_2]\}\{d\text{-}[SbOC_4H_4O_6]\}$ осаждается в виде желтых кристаллов. Фильтрат сохраняют для выделения d-энантиомера. Твердый диастереомер перетирают в присутствии воды и иодида натрия. Выделяют плохо растворимое соединение l-$[Co(en)_2(NO_2)_2]I$, а антимонилтартрат натрия остается в растворе. d-Изомер получают из фильтрата путем осаждения соли с бромид-ионом.

Рекомендуемая литература

Pass G., Sutcliffe H., Practical inorganic chemistry. Chapman & Hall, London, 1974.

Jolly W. L., The synthesis and characterization of inorganic compounds. Waveland Press, Prospect Heights, 1991. (Есть перевод: Синтезы неорганических соединений/ Под ред. У. Джолли. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т.1 — 1966, т.2 — 1967, т.3 — 1970.)

СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Первоначально теория электронного строения комплексов была разработана для того, чтобы объяснить свойства ионов d-металлов в ионных кристаллах. В этой **теории кристаллического поля** свободная пара лиганда рассматривается как отрицательный точечный заряд (или как частичный отрицательный заряд электрического диполя), который отталкивает электроны, расположенные на d-орбиталях центрального иона металла. Этот подход сосредоточивает внимание на расщеплении d-орбиталей на различающиеся по энергии группы.

Затем это расщепление используется для объяснения числа неспаренных электронов иона, а также для интерпретации спектров, устойчивости и магнитных свойств комплексов. Теория кристаллического поля проста и наглядна, однако игнорирует ковалентные взаимодействия между лигандом и центральным ионом металла, поэтому она была вытеснена **теорией поля лигандов**. Эта теория сосредоточивает внимание на перекрывании d-орбиталей металла и орбиталей лигандов с образованием молекулярных орбиталей. Качественно расщепление энергетических уровней орбиталей, связанных в основном с атомом металла, то же самое, что и в теории кристаллического поля, однако теория поля лигандов обеспечивает лучшее понимание происхождения этого расщепления.

7.4. Теория кристаллического поля

В используемой в теории кристаллического поля модели октаэдрического комплекса шесть лигандов помещают на декартовы оси координат, а в начале координат оказывается ион металла. Лиганды сильно взаимодействуют с центральным ионом металла, и в значительной степени этим обеспечивается устойчивость комплекса. Существует более слабый вторичный эффект, возникающий из-за того, что электроны, находящиеся на различных d-орбиталях, в разной степени взаимодействуют с лигандами. Этот эффект составляет чуть более 10% от общей энергии взаимодействия металл— лиганд, но он оказывает решающее влияние на свойства комплексов и преимущественно рассматривается в этом разделе.

а) Параметр расщепления полем лигандов

Электроны на двух d-орбиталях, расположенных вдоль осей координат по направлению к лигандам, а именно d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (которые относятся к типу симметрии E_g в группе O_h), отталкиваются отрицательным зарядом лигандов сильнее, чем электроны на трех d-орбиталях, направленных между лигандами, а именно d_{xy}, d_{yz} и d_{zx} (тип симметрии T_{2g}). Теория групп показывает, что e_g-орбитали дважды вырождены (хотя это не очевидно из рисунков), а t_{2g}-орбитали трижды вырождены (рис. 7.8). Эта простая модель приводит к диаграмме энергетических уровней, на которой t_{2g}-орбитали расположены по энергии ниже, чем e_g-орбитали (рис. 7.9). Разницу в энергии между орбиталями называют **параметром расщепления полем лигандов** Δ_o (где подстрочный индекс о обозначает октаэдрическое кристаллическое поле)[1].

Простейшим свойством, которое можно объяснить на основе теории кристаллического поля, является спектр поглощения одноэлектронного комплекса. На рис. 7.10 показан оптический спектр поглощения иона гексааквататитана(III) $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ с одним d-электроном. Теория кристаллического поля относит первый максимум поглощения при 20300 $см^{-1}$ к переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$. (В соот-

[1] Строго говоря, в рамках теории кристаллического поля эту величину следует называть параметром расщепления кристаллическим полем, однако такое увеличение числа терминов излишне.

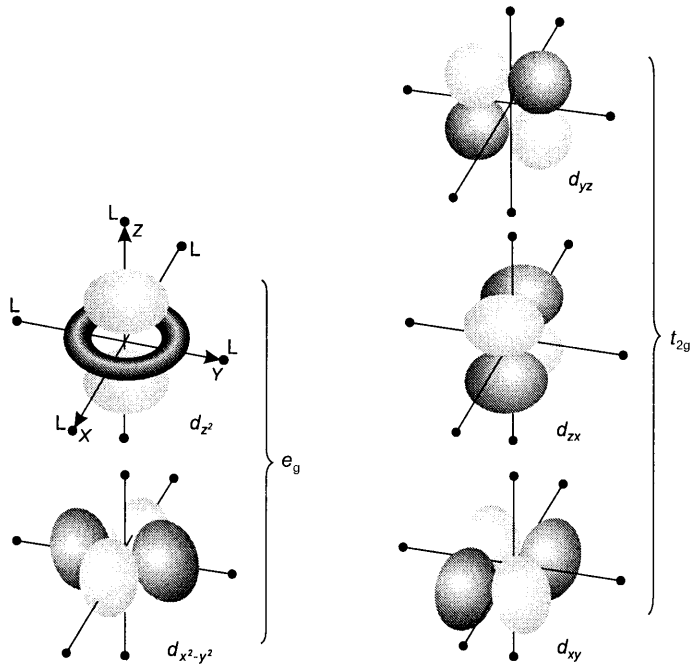


Рис. 7.8. Ориентация пяти d-орбиталей по отношению к лигандам октаэдрического комплекса.

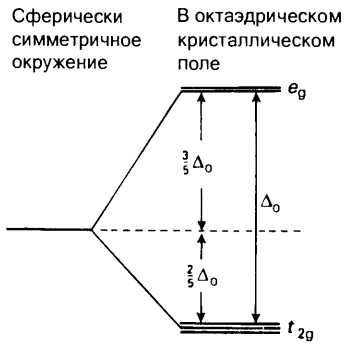


Рис. 7.9. Энергетические уровни d-орбиталей в октаэдрическом кристаллическом поле. Следует отметить, что средняя энергия остается неизменной по отношению к энергии d-орбиталей в сферически симметричном окружении (как в свободном атоме).

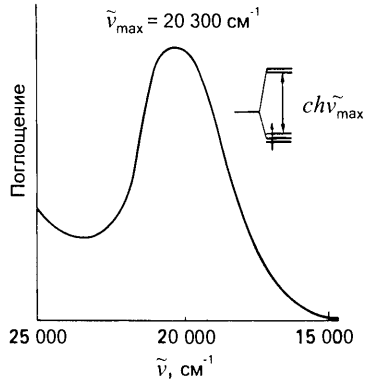


Рис. 7.10. Оптический спектр поглощения $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

ветствии с принятыми в спектроскопии обозначениями первой указана высшая по энергии орбиталь.) Можно связать 20300 см$^{-1}$ с Δ_o для комплекса. Более сложно получить величины Δ_o для комплексов, содержащих более одного электрона, так как теперь энергия перехода зависит не только от энергии орбиталей

(которую нужно узнать), но и от энергии отталкивания между присутствующими в комплексе электронами. Этот аспект рассмотрен более подробно в гл. 13, а результаты описанного там анализа были использованы, чтобы получить величины Δ_o в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Параметры расщепления полем лигандов Δ_o для комплексов ML_6[а)]

	Ион	*Лиганды*				
		Cl^-	H_2O	NH_3	*en*	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13,7	17,4	21,5	21,9	26,6
d^5	Mn^{2+}	7,5	8,5		10,1	30
	Fe^{3+}	11,0	14,3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10,4			(32,8)
	Co^{3+}		(20,7)	(22,9)	(23,2)	(34,8)
	Rh^{3+}	(20,4)	(27,0)	(34,0)	(34,6)	(45,5)
d^8	Ni^{2+}	7,5	8,5	10,8	11,5	

[а)] Приведенные величины следует умножать на 1000 см$^{-1}$; данные в скобках относятся к низкоспиновым комплексам. [*Грей Г.* Электроны и химическая связь. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967].

Параметр расщепления полем лигандов закономерно изменяется с изменением типа лиганда. Экспериментальные доказательства были получены в работах японского химика Р. Цутиды, который наблюдал определенные закономерности в спектрах поглощения комплексов при изменении природы лигандов. Например, в ряду комплексов $[CoX(NH_3)_5]^{n+}$, где X = I^-, Br^-, Cl^-, H_2O и NH_3, окраска изменялась от пурпурной (для X = I^-) через розовую (для Cl^-) до желтой (NH_3). Это наблюдение показывает, что при переходе от одного лиганда к другому происходит увеличение энергии самого низкого по энергии электронного перехода (и, следовательно, Δ_o). Более того, это изменение носит достаточно общий характер — оно соблюдается для одного и того же ряда лигандов независимо от природы иона металла.

На основе этих наблюдений Цутида расположил лиганды в **спектрохимический ряд** в порядке возрастания энергии перехода в спектрах поглощения комплексов:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{S}CN^- < Cl^- < N\underline{O}_3^- < N_3^- < F^- < OH^-$$
$$< C_2O_4^{2-} < H_2O < \underline{N}CS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en$$
$$< bipy < phen < \underline{N}O_2^- < PPh_3 < \underline{C}N^- < CO$$

(В амбидентатных лигандах подчеркнут донорный атом.) Например, этот ряд указывает, что оптическое поглощение гексацианокомплекса будет происходить при большей энергии, чем поглощение гексахлорокомплекса того же металла.

Величины Δ_o закономерным образом зависят и от природы иона металла, и в общем случае нельзя сказать, что конкретный лиганд имеет сильное или

слабое поле, не рассматривая также и ион металла. В связи с этим необходимо помнить следующие важные закономерности:

1. Δ_o возрастает с увеличением степени окисления.
2. Δ_o увеличивается вниз по группе.

Изменения, происходящие с ростом степени окисления центрального иона, отражают меньший размер более высокозаряженных ионов и, следовательно, меньшие расстояния металл–лиганд. Второй фактор отражает лучшее взаимодействие между металлом и лигандами в случае больших по размеру $4d$- и $5d$-орбиталей по сравнению с компактными $3d$-орбиталями. Спектрохимический ряд для ионов металла выглядит приблизительно так:

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$$

В присутствии октаэдрического кристаллического поля происходит расщепление d-орбиталей на группы более низких по энергии трижды вырожденных (t_{2g}) и более высоких по энергии дважды вырожденных (e_g) орбиталей. t_{2g}- и e_g-Орбитали отличаются друг от друга по энергии на величину Δ_o. Параметр расщепления полем лигандов возрастает вдоль спектрохимического ряда лигандов, а также зависит от природы иона металла и его заряда.

б) Энергии стабилизации полем лигандов

Поскольку существуют три t_{2g}- и две e_g-орбитали, то t_{2g} расположены на $\frac{2}{5}\Delta_o$ ниже средней энергии, а e_g-орбитали лежат на $\frac{3}{5}\Delta_o$ выше средней энергии (см. рис. 7.9). Следовательно, по отношению к средней энергии энергия t_{2g}-орбиталей составляет $-0{,}4\Delta_o$, а e_g-орбиталей $+0{,}6\Delta_o$. Таким образом, общая энергия электронной конфигурации $t_{2g}^x e_g^y$ относительно средней энергии орбиталей, называемая **энергией стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ)**, составляет[1]:

$$\text{ЭСПЛ} = (-0{,}4x + 0{,}6y) \cdot \Delta_o \qquad (1)$$

Величины ЭСПЛ для различных электронных конфигураций приведены в табл. 7.4. Как правило, они составляют лишь несколько десятых процента от величины общей энергии образования комплекса. Таким образом, ЭСПЛ следует рассматривать как фактор, вносящий лишь небольшую поправку в общую энергию взаимодействия между ионом металла и лигандами. Взаимодействия металл–лиганд становятся сильнее при переходе слева направо по периоду благодаря уменьшению радиуса ионов M^{2+} в этом ряду.

Энергия стабилизации полем лигандов (уравнение (1)) представляет собой меру общей энергии занятых d-орбиталей по отношению к их средней энергии.

[1] В отечественной литературе чаще используется обозначение ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем. — *Прим. ред.*

Таблица 7.4. Энергии стабилизации полем лигандов[a]

d^n	Пример	Октаэдрическое				Тетраэдрическое	
				N	ЭСПЛ	N	ЭСПЛ
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}			0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}			1	0,4	1	0,6
d^2	V^{3+}			2	0,8	2	1,2
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}			3	1,2	3	0,8
		Сильное поле			*Слабое поле*		
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	2	1,6	4	0,6	4	0,4
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	1	2,0	5	0	5	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	0	2,4	4	0,4	4	0,6
d^7	Co^{2+}	1	1,8	3	0,8	3	1,2
d^8	Ni^{2+}			2	1,2	2	0,8
d^9	Cu^{2+}			1	0,6	1	0,4
d^{10}	Cu^{2+}, Zn^{2+}			0	0	0	0

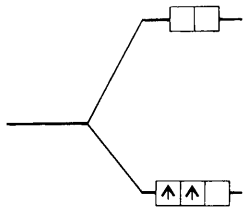
[a] N — число неспаренных электронов; ЭСПЛ дана в единицах Δ_o для октаэдрического поля и $\Delta_т$ для тетраэдрического поля; расчетное соотношение $\Delta_т \approx \frac{4}{9}\Delta_o$.

в) Слабое и сильное поле лигандов

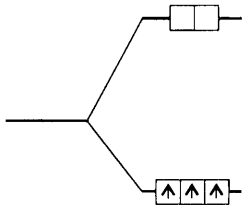
Для того чтобы сделать заключение об основной электронной конфигурации комплексов d-металлов, нужно использовать диаграмму энергетических уровней d-орбиталей (рис. 7.9) в качестве базиса для применения принципа заполнения орбиталей. Как обычно, ищется наинизшая по энергии конфигурация, подчиняющаяся принципу Паули (не более двух электронов на орбитали) и (если имеется более чем одна вырожденная орбиталь) требованию, чтобы электроны в первую очередь занимали свободные орбитали, при этом их спины параллельны друг другу. Далее рассматриваются комплексы, образованные $3d$-элементами.

Первые три $3d$-электрона $3d^n$-комплекса занимают отдельные несвязывающие t_{2g}-орбитали, при этом их спины остаются параллельны друг другу. Например, ионы Ti^{2+} и V^{2+} имеют электронные конфигурации соответственно $3d^2$ и $3d^3$. $3d$-Электроны занимают низшие по энергии t_{2g}-орбитали (соответственно схемы (**42**) и (**43**)), можно определить величины ЭСПЛ для комплексов $2 \cdot 0{,}4\Delta_o = 0{,}8\Delta_o$ (Ti^{2+}) и $3 \cdot 0{,}4\Delta_o = 1{,}2\Delta_o$ (V^{2+}).

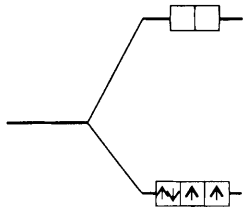
Следующий электрон, необходимый для $3d^4$-иона Cr^{2+}, может занять одну из t_{2g}-орбиталей и спариться с электроном, который уже находится на этой орбитали (**44**). Однако, если это происходит, электрон испытывает сильное электростатическое отталкивание, которое называют **энергией спаривания *P***. Или же электрон может занять одну из e_g-орбиталей (**45**). Хотя в этом случае затраты на спаривание отсутствуют, энергия орбитали выше на величину Δ_o. В первом случае (t_{2g}^4) ЭСПЛ составляет $1{,}6\Delta_o$, энергия спаривания равна P и общая энергия стабилизации составляет $1{,}6\Delta_o - P$. Во втором случае ($t_{2g}^3 e_g^1$)



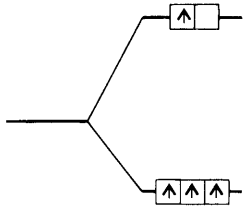
42 d^2



43 d^3



44 d^4 в сильном поле



45 d^4 в слабом поле

ЭСПЛ составляет $3 \cdot 0{,}4\Delta_o - 0{,}6\Delta_o = 0{,}6\Delta_o$ и энергия спаривания отсутствует. Какая из двух конфигураций будет реализована, зависит от соотношения величин $1{,}6\Delta_o - P$ и $0{,}6\Delta_o$.

В случае $\Delta_o < P$ (**слабое поле**) наинизшая энергия достигается, если занята высшая по энергии орбиталь, т. е. электронная конфигурация будет $t_{2g}^3 e_g^1$. В случае $\Delta_o > P$ (**сильное поле**) наинизшая энергия достигается, если занята только низшая по энергии орбиталь, несмотря на затраты на спаривание электронов, и возникает электронная конфигурация t_{2g}^4. Например, для $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ основное состояние $t_{2g}^3 e_g^1$, тогда как для $[Cr(CN)_6]^{4-}$, содержащего лиганд сильного поля (что следует из спектрохимического ряда), основное состояние t_{2g}^4.

Основное состояние для электронных конфигураций $3d^1$, $3d^2$ и $3d^3$ не вызывает вопросов, так как в этих случаях отсутствует конкуренция между ЭСПЛ и энергией спаривания: конфигурации t_{2g}^1, t_{2g}^2 и t_{2g}^3 соответственно. Конкуренция возможна в случае $3d^n$-комплексов с $n = 4$ или 5, так как сильное поле способствует заселению низколежащих орбиталей (и приводит к конфигурациям t_{2g}^n), тогда как слабое поле позволяет электронам избежать затрат энергии на спаривание путем заселения высших по энергии орбиталей. Тогда возникают электронные конфигурации $t_{2g}^3 e_g^1$ и $t_{2g}^3 e_g^2$. Поскольку в последнем случае все электроны занимают различные орбитали, то они имеют параллельные спины.

Если существует альтернатива в выборе электронной конфигурации, то частицы с меньшим числом параллельных спинов электронов называют **низкоспиновыми комплексами**, а частицы с большим числом параллельных спинов электронов называют **высокоспиновыми комплексами**. $3d^4$-Комплекс будет низкоспиновым, если кристаллическое поле сильное, и высокоспиновым, если поле слабое. То же самое относится и к $3d^5$-комплексам (см. табл. 7.4). Высоко-

и низкоспиновые конфигурации также имеются для $3d^6$- и $3d^7$-комплексов. В этих случаях сильное поле приводит к низкоспиновым конфигурациям t_{2g}^6 (нет неспаренных электронов) и $t_{2g}^6 e_g^1$ (один неспаренный электрон) соответственно. Слабое поле приводит к высокоспиновым конфигурациям $t_{2g}^4 e_g^2$ (четыре неспаренных электрона) и $t_{2g}^5 e_g^2$ (три неспаренных электрона) соответственно.

Сила кристаллического поля (характеризуемая величиной Δ_o) и энергия спаривания P зависят от природы как металла, так и лиганда. Таким образом, невозможно установить универсальную точку в спектрохимическом ряду, в которой бы происходил переход от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам. Однако низкоспиновые комплексы, как правило, образуют ионы $3d$-металлов в комбинации с лигандами правой части спектрохимического ряда (как CN^-). Высокоспиновые комплексы характерны для ионов $3d$-металлов в комбинации с лигандами левой части спектрохимического ряда (как F^-). Для октаэдрических d^n-комплексов, где n = 1–3 и 8–10, не существует сомнений при выборе их электронной конфигурации (см. табл. 7.4), и термины высокоспиновый и низкоспиновый комплекс для них неприменимы.

Далее следует рассмотреть комплексы $4d$- и $5d$-металлов. Для них величины Δ_o обычно выше. чем для $3d$-металлов. Следовательно, комплексы этих металлов имеют электронные конфигурации, характерные для случая сильного поля и, как правило, являются низкоспиновыми. Примером служит $4d^4$-комплекс $[RuCl_6]^{2-}$, который имеет конфигурацию t_{2g}^4, отвечающую случаю сильного поля, несмотря на то что Cl^- расположен в левой части спектрохимического ряда. Подобным образом $[Ru(ox)_3]^{3-}$ имеет низкоспиновую конфигурацию t_{2g}^5, тогда как $[Fe(ox)_3]^{3-}$ — высокоспиновую конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^2$.

Электронная конфигурация основного состояния комплекса определяется соотношением между величинами параметра расщепления полем лигандов и энергии спаривания; для $3d^n$-частиц с n = 4–7, образуются высокоспиновые и низкоспиновые комплексы в слабых и сильных полях соответственно. Комплексы $4d$- и $5d$-металлов, как правило, низкоспиновые.

г) Магнитные измерения

Экспериментально низко- и высокоспиновые комплексы различают по их магнитным свойствам. Комплексы относят к **диамагнитным**, если они выталкиваются из магнитного поля, и к **парамагнитным**, если они втягиваются в магнитное поле. В дополнении 7.3 объясняется, как можно распознать экспериментально такие комплексы. Степень парамагнетизма комплексов, как правило, выражают с помощью величины их магнитного дипольного момента: чем больше магнитный дипольный момент комплекса, тем больше парамагнетизм образца.

Дополнение 7.3. ***Измерение магнитной восприимчивости***

Втягивание или выталкивание образца из магнитного поля можно измерить по изменению кажущегося веса образца во включенном магнитном поле на весах Гуи (рис. Д7.1). Наблюдаемое изменение кажущегося веса образца явля-

ется суммарным эффектом от вклада парамагнитной составляющей неспаренных электронов и диамагнитной составляющей, присущей всем веществам. Если присутствуют неспаренные электроны, вклад парамагнитной составляющей обычно значительно больше, чем диамагнитной. Сила, действующая на образец, пропорциональна градиенту магнитного поля, поэтому образец, как правило, выступает из поля (так, что он находится в градиенте поля). Измерения дают величину магнитной восприимчивости, которую необходимо скорректировать с учетом диамагнетизма путем измерения образцов с тем же количеством электронов, но не содержащих неспаренных электронов.

В современной технике для измерения магнитной восприимчивости применяют твердотельное устройство, известное как «сверхпроводящее квантовое интерференционное устойство» (SQUID, СКВИД). В нем используется квантование магнитного потока и свойство тока замыкаться в сверхпроводнике; последний, являясь частью контура, включает в себя слабопроводящую связь, через которую должны туннелировать электроны. Ток, текущий через замкнутый контур в магнитном поле, зависит от величины магнитного потока, и СКВИДы можно использовать в качестве очень чувствительных магнетометров.

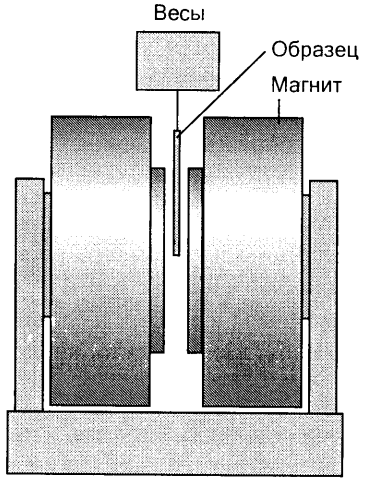


Рис. Д7.1. Весы Гуи, которые используют для измерения магнитной восприимчивости веществ. Изменение кажущегося веса при включенном электромагните пропорционально магнитной восприимчивости образца. Последняя определяется числом неспаренных электронов в образце.

Рекомендуемая литература

Hatfield W. E., Magnetic measurements. In: Solid state chemistry, ed. A. K. Cheetham, P. Day, Oxford University Press, 1987.

Mulay L. N., Mulay I. L., Static magnetic techniques and applications. Techniques of physical chemistry, **IIIB**, 133 (1989).

В свободном атоме или ионе как орбитальный, так и спиновый угловые моменты приводят к возникновению магнитного момента и вносят вклад в парамагнетизм. Когда атом или ион являются частью комплекса, то благодаря взаимодействию электронов центрального иона с их несферическим окружением орбитальный магнитный момент может быть исключен (говорят, что он «погашен»). Однако спиновый угловой момент электрона существует и вызывает **спиновый парамагнетизм**, характерный для многих комплексов d-металлов. Спиновый магнитный момент μ комплекса с суммарным квантовым числом S равен

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2}\mu_B \tag{2}$$

где μ_B — представляет собой комбинацию фундаментальных постоянных, известную как **магнетон Бора**:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{3}$$

Его величина составляет $9{,}274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Поскольку каждый неспаренный электрон имеет спиновое квантовое число $\frac{1}{2}$, то $S = \frac{1}{2}N$, где N — число неспаренных электронов; следовательно,

$$\mu = \{N(N+2)\}^{1/2}\mu_B \tag{4}$$

Магнитный момент комплексов d-элементов можно, как правило, выразить через число неспаренных электронов, которые они содержат. Значит, магнитные измерения можно использовать для того, чтобы отличить низкоспиновые комплексы от высокоспиновых. Например, измерения магнитных свойств d^6-комплексов позволяют отличить высокоспиновую конфигурацию $t_{2g}^4 e_g^2$ ($N = 4$, $\mu = 4{,}90\mu_B$) от низкоспиновой t_{2g}^6 ($S = 0$, $\mu = 0$).

Таблица 7.5. Рассчитанные спиновые магнитные моменты

Ион	N	S	μ, μ_B	
			Расчет	*Эксперимент*
Ti^{3+}	1	$\frac{1}{2}$	1,73	1,7–1,8
V^{3+}	2	1	2,83	2,7–2,9
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3,87	3,8
Mn^{3+}	4	2	4,90	4,8–4,9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	5,92	6,3

В табл. 7.5 приведены рассчитанные значения спиновых моментов для электронных конфигураций $t_{2g}^n e_g^m$ и для сравнения экспериментальные величины для ряда $3d$-комплексов. Для большинства $3d$-комплексов (и некоторых $4d$-комплексов) экспериментально определенные величины очень близки к вычисленным спиновым моментам. Таким образом, становится возможным определить число неспаренных электронов в комплексе и установить его основную

электронную конфигурацию. Например, комплекс $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ парамагнитен, его магнитный момент равен 6,3 μ_B. Как видно из табл. 7.5, эта величина достаточно близка к величине, рассчитанной для пяти неспаренных электронов, что означает высокоспиновую конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^2$.

Магнитные измерения можно использовать для определения числа неспаренных электронов в комплексе и, значит, для идентификации электронной конфигурации его основного состояния.

Пример 7.5. ***Определение электронной конфигурации из магнитных данных.***
Магнитный момент октаэдрического комплекса Co(II) составляет 4,0μ_B. Какова его электронная конфигурация?

Ответ. Комплекс Co(II) представляет собой систему d^7. Возможны две конфигурации: $t_{2g}^5 e_g^2$ (высокоспиновая) с тремя неспаренными электронами или $t_{2g}^6 e_g^1$ (низкоспиновая) с одним неспаренным электроном. Спиновые составляющие магнитного момента соответственно равны 3,87μ_B и 1,73μ_B. Значит, рассматриваемый комплекс имеет высокоспиновую электронную конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^2$.

Вопрос 7.5. Магнитный момент комплекса $[Mn(NCS)_6]^{4-}$ равен 6,06μ_B. Какова его электронная конфигурация?

Интерпретация данных измерений магнитной восприимчивости иногда не столь проста, как можно предположить из примера 7.5. Например, калиевая соль $[Fe(CN)_6]^{3-}$ имеет $\mu = 2{,}3\mu_B$, что находится между величинами для одного и двух неспаренных электронов (1,73μ_B и 2,8μ_B соответственно). В этом случае спиновое приближение не работает и необходимо рассматривать вклад орбитального магнитного момента.

Для того чтобы существовал вклад орбитального углового момента и, значит, парамагнетизм заметно отличался от спиновой составляющей, центральный атом комплекса должен иметь незаполненную или наполовину заполненную орбиталь с энергией, близкой к энергии орбиталей, которые заняты неспаренными электронами. В этом случае электроны могут использовать свободную орбиталь, чтобы циркулировать в комплексе и, следовательно, порождать орбитальный угловой момент и орбитальную составляющую общего магнитного момента комплекса (рис. 7.11). Отклонения от спиновых величин, как правило, велики для низкоспиновых d^5-комплексов и высокоспиновых $3d^6$- и $3d^7$-комплексов.

Отклонение от спиновых величин из-за вклада орбитальной составляющей, как правило, велико для низкоспиновых d^5- и высокоспиновых $3d^6$- и $3d^7$-комплексов.

д) Термохимические корреляции

Концепция ЭСПЛ помогает объяснить немонотонную (с двумя максимумами) зависимость энтальпий гидратации ионов M^{2+} $3d$-металлов (рис. 7.12). Энергия связи между лигандами H_2O и центральным ионом металла, показанная темными кружками, практически линейно возрастает при уменьшении ионного

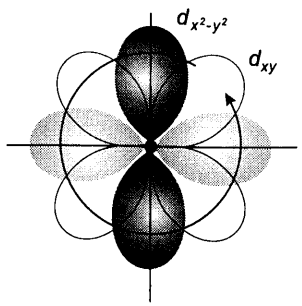


Рис. 7.11. Приложенное поле может вызвать циркуляцию электронов в комплексе и, значит, создать орбитальный угловой момент, если в комплексе существует подходящая по симметрии орбиталь с низкой энергией. Эта диаграмма показывает путь, по которому может возникать циркуляция электрона при приложении внешнего поля в направлении, перпендикулярном плоскости xy (перпендикулярном плоскости страницы).

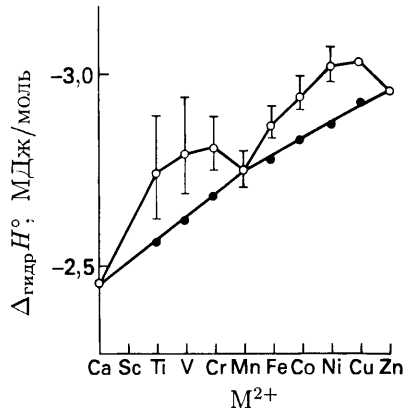


Рис. 7.12. Энтальпии гидратации ионов M^{2+} первого ряда переходных металлов. Прямая линия показывает зависимость, которая получается при вычитании ЭСПЛ из наблюдаемых величин. Следует отметить общую тенденцию к увеличению энтальпии гидратации (более экзотермическая гидратация) при переходе слева направо по периоду.

радиуса металла слева направо по периоду. Отклонение энтальпий гидратации от прямолинейной зависимости отражает изменения в ЭСПЛ. Из табл. 7.4 видно, что ЭСПЛ возрастает при переходе от электронной конфигурации d^1 к d^3, падает к d^5, а затем растет к d^8. (Как будет показано в следующем разделе, электронная конфигурация d^9 представляет собой особый случай.) Данные, представленные на рис. 7.12 темными кружками, были получены при вычитании из $\Delta_{гидр}H^\circ$ величины ЭСПЛ для высокоспинового состояния. ЭСПЛ были рассчитаны с использованием спектроскопических величин Δ_o, приведенных в табл. 7.4. Как видно, вычисленные из спектроскопических данных величины ЭСПЛ прекрасно объясняют показанную на рисунке дополнительную энергию связи в комплексах.

Экспериментальные данные по изменению энтальпий гидратации отражают комбинацию двух факторов: изменения радиусов ионов (линейная зависимость) и изменения ЭСПЛ (волнообразная зависимость).

Пример 7.6. ***Использование ЭСПЛ для объяснения термохимических свойств.***
Энтальпии решетки оксидов с общей формулой MO, в которых ионы металла имеют октаэдрическое окружение, составляют (в кДж/моль):

CaO	TiO	VO	MnO
3460	3878	3913	3810

Объясните эти закономерности на основе ЭСПЛ.

Ответ. Возрастание энтальпии решетки с уменьшением ионного радиуса при переходе от CaO (d^0) к MnO (d^5) является общей закономерностью в ряду d-элементов, так как уменьшается ионный радиус. Ca^{2+} и Mn^{2+} имеют нулевые ЭСПЛ. Поскольку O^{2-} является лигандом слабого поля, то для TiO (d^2) ЭСПЛ $= 0{,}8\Delta_o$ и для VO (d^3) ЭСПЛ $= 1{,}2\Delta_o$ (см. табл. 7.4). Из этого следует, что большие энтальпии решетки для TiO и VO объясняются ЭСПЛ.

Вопрос 7.6. Объясните изменение энтальпий решетки кристаллических фторидов, в которых ион металла имеет октаэдрическое окружение из ионов F^-: MnF_2 (2780 кДж/моль), FeF_2 (2926 кДж/моль), CoF_2 (2976 кДж/моль), NiF_2 (3060 кДж/моль) и ZnF_2 (2985 кДж/моль).

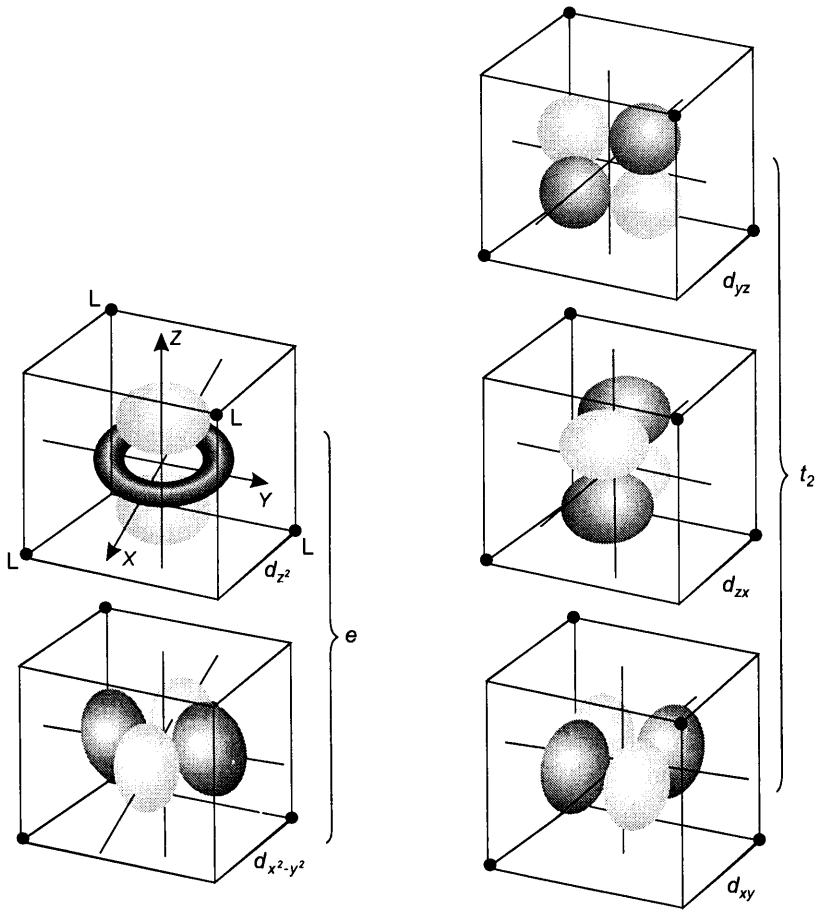


Рис. 7.13. Тетраэдрическое кристаллическое поле расщепляет d-орбитали центрального иона металла на две группы. Две e-орбитали (которые расположены дальше от лигандов) лежат ниже по энергии, чем три t_2-орбитали.

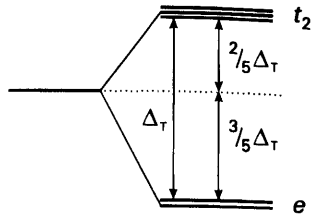


Рис. 7.14. Диаграмма энергетических уровней орбиталей, использованная для построения электронных конфигураций тетраэдрических комплексов в рамках теории кристаллического поля.

7.5. Электронное строение четырехкоординационных комплексов

Тетраэдрические и квадратные четырехкоординационные комплексы занимают второе место по распространенности после октаэдрических комплексов. В рамках теории кристаллического поля к этим частицам применимы те же самые рассуждения, что использовались для октаэдрических комплексов. Однако необходимо учесть различный порядок в расположении d-орбиталей по энергии.

а) Тетраэдрические комплексы

Тетраэдрическое кристаллическое поле расщепляет d-орбитали атома или иона металла на две группы эквивалентных орбиталей (рис. 7.13): дважды вырожденная e-орбиталь лежит по энергии *ниже* трижды вырожденной t_2-орбитали (рис. 7.14)[1]. Это различие можно понять из детального анализа расположения орбиталей в пространстве, поскольку две e-орбитали направлены между лигандами и их частичными отрицательными зарядами, тогда как t_2-орбитали расположены ближе к лигандам. Второе отличие заключается в том, что параметр расщепления полем лигандов $\Delta_т$ в тетраэдрическом комплексе меньше, чем Δ_o, что можно ожидать для комплексов с меньшим числом лигандов (но в действительности $\Delta_т < \frac{1}{2}\Delta_o$, что объяснить сложнее). Следовательно, тетраэдрические комплексы, как правило, являются высокоспиновыми, они и рассматриваются в дальнейшем.

Таблица 7.6. Величины $\Delta_т$ для типичных тетраэдрических комплексов

Комплекс	$\Delta_т$, $см^{-1}$
VCl_4	9010
$[CoCl_4]^{2-}$	3300
$[CoBr_4]^{2-}$	2900
$[CoI_4]^{2-}$	2700
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	4700

ЭСПЛ можно вычислить точно так же, как и в случае октаэдрических комплексов, отличия состоят только в порядке заселения орбиталей (t_2 после e)

[1] Поскольку в тетраэдрическом комплексе нет центра симметрии, то обозначения орбиталей не содержат знака четности g и u.

и во вкладе каждой орбитали в общую энергию ($-\frac{3}{5}\Delta_т$ для электрона на e-орбитали и $+\frac{2}{5}\Delta_т$ для электрона на t_2-орбитали). Некоторые рассчитанные величины приведены в табл. 7.4, а экспериментальные величины $\Delta_т$ для ряда комплексов собраны в табл. 7.6. Как можно заключить из табл. 7.4, конфигурации d^n-комплексов при возрастании n от 1 до 10 следующие: e^1, e^2, $e^2t_2^1$, ..., $e^2t_2^3$, $e^3t_2^3$, $e^4t_2^3$, ..., $e^4t_2^6$.

В тетраэдрических комплексах e-орбитали расположены по энергии ниже t_2-орбиталей; нужно расматривать только случай слабого поля (высокоспиновые комплексы).

б) Тетрагональные и квадратные комплексы

Ион меди(II) имеет девять d-электронов и образует шестикоординационные комплексы, симметрия которых, как правило, существенно отличается от O_h, часто наблюдается заметное тетрагональное искажение. В низкоспиновых шестикоординационных d^7-комплексах возможно такое же искажение, но они менее распространены.

В качестве отправной точки для объяснения существования шестикоординационных комплексов с искаженной (в сторону плоского квадрата) геометрией принято использовать идеальный октаэдр. Тетрагональное искажение, отвечающее растяжению вдоль оси z и сжатию вдоль осей x и y, уменьшает энергию $e_g(d_{z^2})$-орбитали и увеличивает энергию $e_g(d_{x^2-y^2})$-орбитали (рис. 7.15). Следовательно, тетрагональное искажение может быть энергетически выгодно, если один, два или три электрона занимают e_g-орбитали (как в d^7-, d^8- и d^9-комплексах). Например, в d^9-комплексе (с конфигурацией, которая была бы $t_{2g}^6e_g^3$ в O_h) при таком искажении два электрона стабилизируются, а один дестабилизируется. Подобное искажение можно ожидать для комплекса с одним, двумя или тремя e_g-электронами, так как в каждом из этих случаев искажение приводит к уменьшению общей энергии системы.

Если искажение высокоспинового d^8-комплекса ($t_{2g}^6e_g^2$) достаточно велико, то два электрона могут спариться на d_{z^2}-орбитали. Искажение может идти дальше до полной потери лигандов на оси z и образования квадратного комплекса. Такие комплексы обнаружены для Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) и Au(III). Распространенность плоских квадратных $4d^8$- и $5d^8$-комплексов коррелирует с более высокими значениями параметра расщепления полем лигандов, которые приводят к высокой энергии стабилизации полем лигандов низкоспиновых квадратных комплексов. Наоборот, комплексы $3d$-металлов, например $[NiX_4]^{2-}$, где X — галоген, как правило, тетраэдрические, так как параметр расщепления полем лигандов в этих комплексах достаточно мал. Только для лигандов правой части спектрохимического ряда ЭСПЛ достаточно велика для образования квадратного комплекса, например $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Расщепление d-орбиталей в квадратном комплексе показано на рис. 7.16. Сумма трех отдельных расщеплений обозначена как $\Delta_{кв}$. Эта сумма больше, чем Δ_o; простая теория предсказывает, что $\Delta_{кв} = 1{,}3\Delta_o$ для комплексов одного и того же металла и лигандов с одинаковой длиной связи M–L.

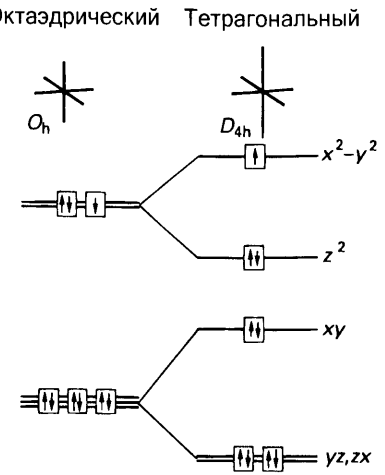


Рис. 7.15. Влияние тетрагонального искажения (сжатия вдоль осей x и y и растяжения вдоль оси z) на энергию d-орбиталей. Заполнение орбиталей показано для d^9-комплекса.

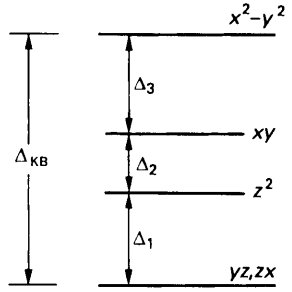


Рис. 7.16. Параметры расщепления орбиталей для плоского квадратного комплекса.

Тетрагональное искажение можно ожидать для октаэдрических комплексов, содержащих один, два или три e_g-электрона; для $4d^8$- или $5d^8$-комплексов искажение может приводить к образованию квадратных комплексов.

в) Эффект Яна— Теллера

Описанное выше тетрагональное искажение представляет собой особый случай **эффекта Яна— Теллера**:

- Если основное электронное состояние нелинейного комплекса является вырожденным, то комплекс будет претерпевать искажение, чтобы снять это вырождение и понизить свою энергию.

Октаэдрический d^9-комплекс является вырожденным, так как орбитали $e_g(d_{x^2-y^2})$ и $e_g(d_{z^2})$ имеют одинаковую энергию и один электрон может занимать любую из них. Тетрагональное искажение приводит к тому, что эти две орбитали становятся различными по энергии и энергия образующегося комплекса ниже, чем неискаженного. Низкоспиновый октаэдрический d^8-комплекс вырожден, так как электроны со спаренными спинами могут занимать орбитали $e_g(d_{x^2-y^2})$ и $e_g(d_{z^2})$ различными способами. Тетрагональное искажение снимает вырождение, при этом энергия d_{z^2}-орбитали обычно ниже, чем $d_{x^2-y^2}$, а конфигурация $d_{z^2}^2$ имеет наименьшую энергию. Искажение до квадратной координации со спаренными электронами на d_{z^2}-орбитали можно рассматривать как предельный случай эффекта Яна— Теллера.

Эффект Яна— Теллера определяет неустойчивую геометрию; он не предсказывает, какое именно искажение осуществляется. Приведенные выше примеры

включают удлинение двух аксиальных связей и сокращение четырех экваториальных. Искажение, при котором происходят сжатие связей вдоль аксиальной оси и удлинение связей в плоскости, также снимало бы вырождение. Какое искажение осуществляется в действительности, определяется энергетическими факторами, а не симметрией. Однако поскольку при аксиальном растяжении ослабляются только две связи, а при экваториальном — четыре, то аксиальное растяжение встречается чаще, чем аксиальное сжатие.

Искажение Яна—Теллера может быстро менять одну ориентацию на другую, что приводит к **динамическому эффекту Яна—Теллера**. Например, ниже 20 K спектр ЭПР $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ показывает наличие статического искажения (более точно: искажения стационарного с точки зрения временной шкалы резонансного эксперимента). Однако выше 20 K искажение исчезает, так как переход от одного искаженного состояния к другому осуществляется очень быстро по сравнению с временем наблюдения состояния в методе ЭПР.

Если основное состояние нелинейного комплекса является вырожденным, то комплекс претерпевает искажение, чтобы снять вырождение и достигнуть минимума энергии.

7.6. Теория поля лигандов

Теория кристаллического поля предлагает простую модель, которую можно применять для интерпретации спектров и термохимических данных, используя экспериментально определенные величины Δ_o. Однако при более тщательном изучении теория оказывается несовершенной, так как она рассматривает лиганды как точечные заряды или диполи и не принимает во внимание перекрывание между орбиталями металла и лиганда.

Теория поля лигандов представляет собой теорию молекулярных орбиталей применительно к комплексам. Она концентрирует внимание на d-орбиталях центрального атома металла и дает основу для понимания смысла параметра Δ_o. Стратегия описания молекулярных орбиталей в комплексе металла подобна процедуре, изложенной в гл. 3 для связей в многоатомных молекулах: валентные орбитали металла и лигандов используются для образования симметризованных линейных комбинаций орбиталей (СЛК), а затем на основе экспериментальных значений энергии и анализа степени перекрывания орбиталей оцениваются относительные энергии молекулярных орбиталей. Рассчитанные величины можно проверить и уточнить, сравнивая с экспериментально полученными данными (в частности, с данными оптических спектров поглощения и фотоэлектронных спектров)[1)].

а) σ-Связь

Последовательное обсуждение теории поля лигандов начнем с рассмотрения октаэдрического комплекса, в котором каждый лиганд имеет одну валентную

[1)] Данные фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения доступны только для комплексов в газовой фазе, и, следовательно, ограничены нейтральными комплексами. В качестве введения см. [*Kettle S. F. A.*, Physical inorganic chemistry. Spektrum, Oxford, 1996].

орбиталь, направленную к центральному атому металла; каждая из этих орбиталей имеет σ-симметрию по отношению к оси связи M—L. Примерами таких лигандов являются изолобальные молекула NH_3 и ион F^-.

В симметричном октаэдрическом (O_h) окружении орбитали металла делятся по симметрии на четыре группы (рис. 7.17 и приложение 4):

Орбитали металла	Обозначение типа симметрии	Вырожденность
s	a_{1g}	1
p_x, p_y, p_z	t_{1u}	3
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g}	3
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g	2

Из шести σ-орбиталей лигандов можно построить шесть симметризованных линейных комбинаций (приложение 4, рис. 7.17). Одна (ненормированная) комбинация лигандов является невырожденной a_{1g}-комбинацией:

$$a_{1g}: \qquad \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

где σ_i обозначает σ-орбиталь лиганда с номером $i = 1, 2, \ldots, 6$. Три комбинации образуют набор с симметрией t_{1u}:

$$t_{1u}: \qquad \sigma_1 - \sigma_3, \quad \sigma_2 - \sigma_4, \quad \sigma_5 - \sigma_6$$

Оставшиеся две образуют пару орбиталей e_g:

$$e_g: \qquad \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4, \quad 2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$$

Эти шесть комбинаций описывают все орбитали лигандов с σ-симметрией: не существует комбинации σ-орбиталей лигандов, которая имеет симметрию t_{2g}-орбиталей металла. Из этого следует, что последние не участвуют в образовании σ-связей[1)].

Молекулярные орбитали образуются при объединении симметризованных комбинаций орбиталей лигандов и орбиталей металла, относящихся к одному и тому же типу симметрии. Например, молекулярная орбиталь (ненормированная) a_{1g} имеет вид $c_M\psi_{Ms} + c_L\psi_{La_{1g}}$. Значения коэффициентов определяются из расчетов молекулярных орбиталей. Вероятность обнаружить электрон на атомных орбиталях металла пропорциональна c_M^2, а вероятность обнаружить его на атомных орбиталях лигандов пропорциональна c_L^2. Орбитали a_{1g} металла и лигандов перекрываются с образованием двух молекулярных орбиталей (одной связывающей и одной разрыхляющей), дважды вырожденные e_g-орбитали металла и лигандов при перекрывании образуют четыре молекулярные орбитали (дважды вырожденную связывающую и дважды вырожденную разрыхляющую), и трижды вырожденные орбитали t_{1u} металла и лигандов образуют при перекрывании шесть молекулярных орбиталей (трижды вырожденную связывающую и трижды вырожденную разрыхляющую). Таким образом, существует шесть связывающих и шесть разрыхляющих молекулярных орбиталей. Три

[1)] Нормировочные множители (если пренебречь перекрыванием) следующие: $N(a_{1g}) = 1/6^{1/2}$, $N(t_{1u}) = 1/2^{1/2}$ для всех трех орбиталей и $N(e_g) = 1/2$ и $1/12^{1/2}$ соответственно.

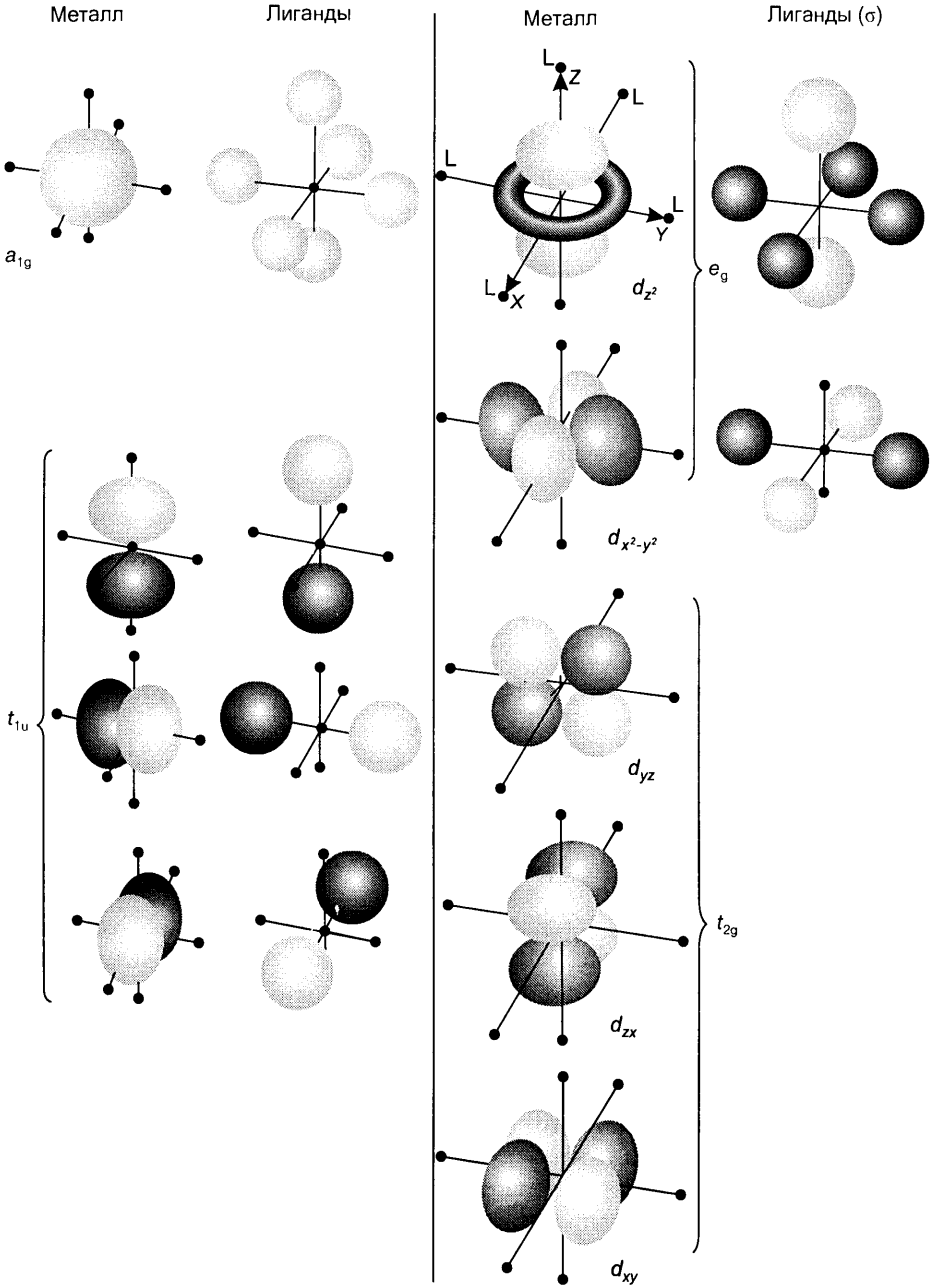


Рис. 7.17. Симметризованные комбинации σ-орбиталей лигандов (показаны здесь в виде сфер) октаэдрического комплекса. Симметризованные орбитали в других точечных группах даны в приложении 4.

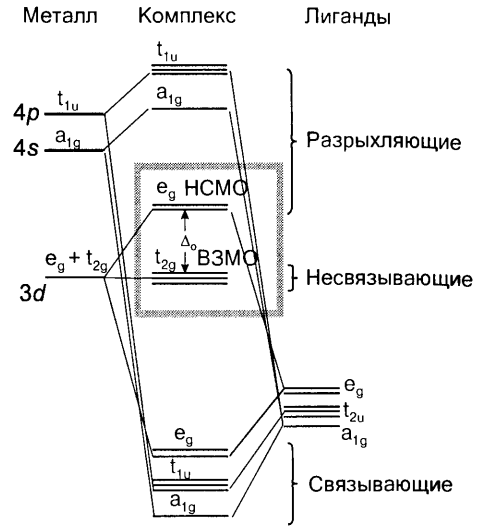


Рис. 7.18. Энергетические уровни молекулярных орбиталей типичного октаэдрического комплекса. Граничные орбитали выделены серым квадратом.

трижды вырожденные t_{2g}-орбитали металла остаются несвязывающими и полностью локализованы на атоме металла. Расчеты значений энергии (с учетом множества спектроскопических данных) приводят к диаграмме энергетических уровней молекулярных орбиталей, показанной на рис. 7.18.

Из гл. 3 необходимо вспомнить, что наибольший вклад в низшие по энергии молекулярные орбитали вносят самые низкие по энергии атомные орбитали. Для NH_3, F^- и большинства других лигандов σ-орбитали образуются из атомных орбиталей, расположенных по энергии значительно ниже, чем d-орбитали металла. В результате все шесть связывающих молекулярных орбиталей комплекса имеют в основном характер орбиталей лигандов, т. е. $c_L^2 > c_M^2$. Эти шесть связывающих орбиталей могут принять 12 электронов от шести свободных пар лигандов. Таким образом, электроны, поставляемые лигандами, в значительной степени принадлежат лигандам в комплексе, что соответствует представлениям теории кристаллического поля. Однако вклад атомных d-орбиталей в связывающие молекулярные орбитали не равен нулю, так что «электроны лигандов» в действительности проникают на центральный атом металла.

Число электронов, которые нужно разместить в дополнение к тем, что предоставлены лигандами, зависит от числа d-электронов n атома или иона металла. Эти дополнительные электроны занимают несвязывающие d-орбитали (t_{2g}-орбитали) и разрыхляющие орбитали (верхние e_g-орбитали), образованные при взаимодействии d-орбиталей металла и орбиталей лигандов. t_{2g}- и e_g-Орбитали в основном принадлежат иону металла, так что n электронов центрального иона в большой степени остаются на ионе металла. Таким образом, граничные орбитали комплекса представляют собой несвязывающие t_{2g}-орбитали металла и разрыхляющие e_g-орбитали, также в основном принадлежащие металлу. При таком подходе параметр расщепления полем лигандов Δ_o представляет собой разницу в энергии между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями. В теории поля лигандов эти молеку-

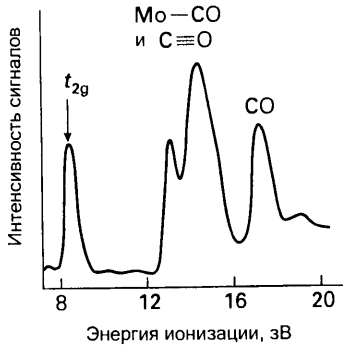


Рис. 7.19. Фотоэлектронный спектр $[Mo(CO)_6]$ (He(II) 30,4 нм). С учетом шести электронов Mo и двенадцати от :CO электронная конфигурация комплекса (рис. 7.18) $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$ [*Higgenson B. R., Lloyd D. R., Burroughs P., Gibson D. M., Orchard A. F.*, J. Chem. Soc. Faraday II, **69**, 1659 (1973)].

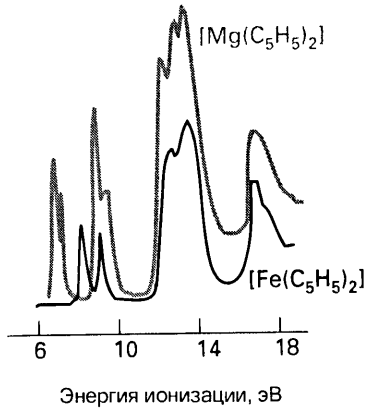


Рис. 7.20. Фотоэлектронные спектры ферроцена и магнезоцена.

лярные орбитали в большой степени, но не полностью принадлежат иону металла. Теория кристаллического поля упрощает эту ситуацию, считая, что d-электроны полностью принадлежат металлу.

Поскольку установлена диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей, то для определения основного электронного состояния комплекса можно использовать принцип заполнения электронных оболочек. Шесть связывающих молекулярных орбиталей комплекса заняты 12 электронами лигандов. Оставшиеся n электронов d^n-комплекса распределены по несвязывающим t_{2g}-орбиталям и разрыхляющим e_g-орбиталям. Теперь ситуация практически та же, что и в случае теории кристаллического поля: тип получаемого комплекса (например, низкоспиновый или высокоспиновый) зависит от соотношения величин Δ_o и энергии спаривания P. Единственное отличие от обсуждения в разд. 7.4 состоит в том, что теория молекулярных орбиталей на качественном уровне позволяет глубже понять природу и величину расщепления орбиталей, изображенных в квадрате на рис. 7.18.

В теории поля лигандов используется принцип заполнения электронных оболочек вместе с диаграммой энергетических уровней молекулярных орбиталей, построенной с учетом симметрии d-орбиталей металла и линейных комбинаций орбиталей лигандов.

Пример 7.7. ***Использование фотоэлектронного спектра для получения информации о комплексе.***

Фотоэлектронный спектр $[Mo(CO)_6]$ в газовой фазе показан на рис. 7.19. Используя этот спектр, оцените энергии молекулярных орбиталей комплекса.

Ответ. Шесть лигандов CO предоставляют двенадцать электронов (по два электрона от каждой молекулы, записанной в виде :CO); они заселяют связывающие орбитали, что приводит к конфигурации $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4$. Степень окисления молибдена (шестая группа) равна 0, поэтому Mo предоставляет шесть валентных электронов на образование комплекса. Валентные электроны металла распределяются по орбиталям, показанным в квадрате на рис. 7.18. Поскольку CO является лигандом сильного поля, то вероятно, что комплекс будет низкоспиновый с основной электронной конфигурацией $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$. Высшие занятые молекулярные орбитали представляют собой t_{2g}-орбитали, которые преимущественно принадлежат атому Mo. Их энергию можно определить из низшего по энергии пика ионизации (около 8 эВ). Возникновение группы максимумов в области около 14 эВ следует, вероятно, отнести за счет выбивания электронов с σ-связывающих орбиталей Mo—CO. Однако значение 14 эВ достаточно близко к энергии ионизации самого CO, так что множество пиков в этой области возникает также благодаря выбиванию электронов со связывающих орбиталей CO.

Вопрос 7.7. Предложите объяснение приведенных на рис. 7.20 фотоэлектронных спектров $[Fe(C_5H_5)_2]$ и $[Mg(C_5H_5)_2]$.

б) π-Связь

До сих пор рассматривались только взаимодействия σ-типа между металлом и лигандами. Если лиганды в комплексе имеют орбитали с локальной π-симметрией по отношению к связи M—L (как две p-орбитали галогенид-иона), то они могут образовывать с орбиталями металла связывающие и разрыхляющие молекулярные π-орбитали (рис. 7.21). Влияние π-связывания можно проиллюстрировать на анализе π-связи в одиночном фрагменте M—X. При более строгом подходе нужно построить симметризованные линейные комбинации всех имеющихся π-орбиталей всех лигандов. Необходимо отметить, что среди комбинаций, получающихся при учете π-орбиталей лигандов, есть СЛК с симметрией t_{2g}. Эти комбинации орбиталей перекрываются с t_{2g}-орбиталями металла, которые теперь уже не являются несвязывающими орбиталями атома металла. В зависимости от относительного расположения уровней энергии орбиталей лигандов и металла молекулярные t_{2g}-орбитали расположены выше или ниже по энергии, чем несвязывающие атомные t_{2g}-орбитали. Таким образом, интервал между ВЗМО и НСМО (т. е. Δ_o) соответственно уменьшается или увеличивается.

Для того чтобы исследовать влияние образования π-связей на величины Δ_o, необходимо использовать два общих принципа, описанных в гл. 3. Во-первых,

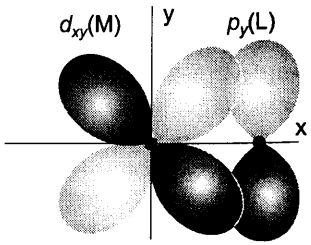


Рис. 7.21. π-Перекрывание, которое может возникать между p-орбиталями лиганда, расположенными перпендикулярно оси связи M—L, и d_{xy}-орбиталью металла.

следует вспомнить, что при большом перекрывании атомных орбиталей происходит их сильное смешение: возникающие связывающие молекулярные орбитали значительно ниже по энергии, а разрыхляющие молекулярные орбитали существенно выше по энергии, чем атомные орбитали. Во-вторых, нужно учесть, что близкие по энергии атомные орбитали сильно взаимодействуют друг с другом, тогда как значительно различающиеся по энергии смешиваются лишь в незначительной степени, даже если их перекрывание велико.

Лиганд **π-донор** — это лиганд, который еще до образования связи имеет *заполненные* орбитали π-симметрии относительно оси связи M—L. Энергии этих заполненных π-орбиталей обычно достаточно близки к энергии d-орбиталей металла, но все же чуть меньше. Как правило, такие лиганды не содержат свободных π-орбиталей с низкой энергией, так что при изучении влияния π-связи в комплексе необходимо рассматривать только заполненные орбитали. К лигандам этого типа относятся Cl^-, Br^- и H_2O. Поскольку заполненные π-орбитали лиганда π-донора лежат ниже по энергии, чем частично заполненные π-орбитали металла, то при образовании молекулярных орбиталей с t_{2g}-орбиталями металла связывающие орбитали располагаются ниже, чем орбитали лигандов, а разрыхляющие — выше энергии d-орбиталей свободного иона металла (рис. 7.22). Электроны свободных пар лигандов заполняют связывающие орбитали, тогда как электроны, первоначально располагающиеся на d-орбиталях центрального атома металла, занимают разрыхляющие t_{2g}-орбитали. В результате прежде несвязывающие t_{2g}-орбитали иона металла становятся разрыхляющими и, значит, их энергия повышается, приближаясь к энергии разрыхляющей e_g-орбитали, принадлежащей в основном металлу. Следовательно, лиганды, являющиеся сильными π-донорами, уменьшают Δ_o.

Лиганд **π-акцептор** — это лиганд, содержащий заполненные π-орбитали, энергия которых (обычно) ниже энергии t_{2g}-орбиталей. Он также содержит свободные π-орбитали. π-Акцепторные орбитали, как правило, представляют собой незаполненные разрыхляющие орбитали лиганда, как в CO и N_2. Эти орбитали расположены выше по энергии, чем d-орбитали металла. Например, π^*-орбиталь CO имеет наибольшую амплитуду на атоме углерода и по симметрии подходит для перекрывания с t_{2g}-орбиталями металла. Наоборот, заполненная связывающая π-орбиталь CO расположена низко по энергии и в большой степени локализована на атоме O (так как он более электроотрицательный атом). В результате π-донорный характер лиганда CO очень невелик и в большинстве (если не во всех) карбонильных комплексах d-металлов CO является π-акцептором.

Поскольку π-акцепторные орбитали большинства лигандов расположены выше по энергии, чем d-орбитали металла, то они образуют молекулярные орбитали, в которых связывающие орбитали преимущественно имеют характер d-орбиталей металла (рис. 7.23). Эти связывающие орбитали лежат несколько ниже по энергии, чем сами d-орбитали. В результате при взаимодействии с π-акцептором Δ_o возрастает.

Теперь можно оценить роль образования π-связей в комплексах. Порядок лигандов в спектрохимическом ряду частично отражает силу, с которой они участвуют в образовании σ-связи M—L. Например, и CH_3^-, и H^- расположены

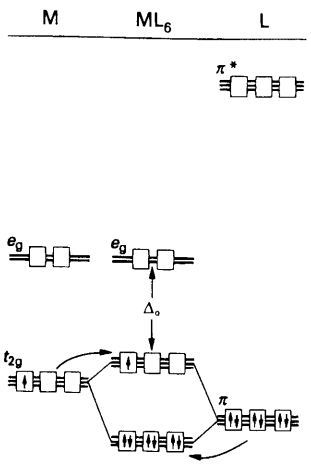


Рис. 7.22. Влияние π-связывания на параметр расщепления полем лигандов. Лиганды, действующие как π-доноры, уменьшают Δ_o.

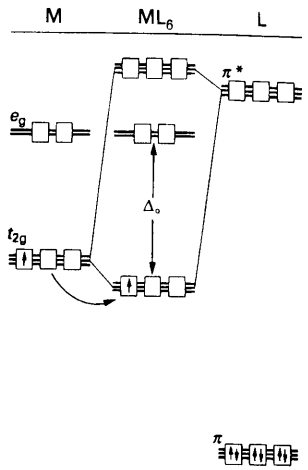


Рис. 7.23. Лиганды, действующие как π-акцепторы, увеличивают Δ_o.

в конце правой части спектрохимического ряда, так как они являются сильными σ-донорами. Однако если π-связывание становится значительным, то оно оказывает сильное влияние на Δ_o. π-Донорные лиганды уменьшают Δ_o, а π-акцепторные лиганды увеличивают Δ_o. Этот эффект объясняет, почему CO (сильный π-акцептор) расположен в конце правой части спектрохимического ряда, а OH^- (сильный π-донор) расположен в левой части ряда. Общий порядок расположения лигандов в спектрохимическом ряду можно объяснить влиянием π-связывания (с несколькими важными исключениями).

увеличение Δ_o →

π-донор < слабый π-донор < нет π-эффектов < π-акцептор

К типичным представителям этих классов относятся следующие лиганды:

$$\begin{array}{ccccccccccc} I^- < Br^- & < & Cl^- & < & F & < & H_2O & < & NH_3 & < & PR_3 < CO \\ \pi\text{-донор} & < & \begin{array}{c}\text{слабый}\\ \pi\text{-донор}\end{array} & < & \begin{array}{c}\text{нет}\\ \pi\text{-эффектов}\end{array} & < & \pi\text{-акцептор} \end{array}$$

К лигандам, для которых преобладает эффект σ-связывания, относятся CH_3^- и H^-, которые не являются ни π-донорами, ни π-акцепторами.

π-Донорные лиганды уменьшают Δ_o, а π-акцепторные — увеличивают Δ_o; порядок расположения лигандов в спектрохимическом ряду в большой степени отражает влияние образования π-связи в комплексе, если образование π-связи вообще возможно.

РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ

Обычно реакции комплексов d-металлов изучают в растворах. Молекулы растворителя конкурируют с лигандами за образование связи с центральным

ионом металла, и образование комплекса с другим лигандом представляет собой **реакцию замещения**, т. е. реакцию, в которой замещающая группа занимает место уже присутствующего в молекуле комплекса лиганда (в данном случае молекулы растворителя). Замещающая группа называется **входящей группой**, а замещаемый лиганд — **уходящей группой**. Как правило, уходящую группу обозначают X, а входящую — Y. Тогда реакция замещения представляет собой реакцию замещения Льюиса

$$MX + Y \longrightarrow MY + X$$

Для понимания реакций с участием комплексов необходимо рассматривать как кинетику, так и термодинамику комплексообразования. В этой главе основное внимание уделяется термодинамике; также кратко изложены основные закономерности кинетики реакций замещения лигандов. Более подробно кинетика реакций обсуждается в гл. 14.

7.7. Равновесие реакции комплексообразования

Характерным примером реакции комплексообразования служит реакция Fe(III) с SCN^-, в которой образуется красный комплекс $[Fe(OH_2)_5(NCS)]^{2+}$. Эта реакция широко используется для определения как железа(III), так и тиоцианат-иона[1]:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + NCS^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(OH_2)_5(NCS)]^{2+}(aq) + H_2O(ж.)$$

$$K_f = \frac{[Fe(OH_2)_5(NCS)^{2+}]}{[Fe(OH_2)_6^{3+}][NCS^-]} \qquad (5)$$

Константа равновесия K_f является **константой образования** комплекса. Концентрация H_2O не присутствует в выражении для константы, так как она считается постоянной в разбавленном растворе и уже включена в K_f. Лиганд, для которого K_f велика, связан с центральным ионом прочнее, чем молекула H_2O. Лиганд, имеющий маленькую K_f, может и не быть слабым лигандом в абсолютном смысле слова, а просто слабее, чем H_2O.

а) Константы образования

Обсуждение устойчивости комплексов усложняется, если возможно замещение более одного лиганда. Например, замещение молекул воды на молекулы аммиака в комплексе $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ с образованием $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, даже если пренебречь *цис*— *транс*-изомерией, осуществляется в шесть стадий. В общем случае для комплекса ML_n **ступенчатые константы образования** таковы:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \qquad (6)$$

$$\dots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Эти ступенчатые константы образования очень важны для понимания взаимосвязи между структурой и реакционной способностью комплексов. Для расчета концентрации конечного продукта (комплекса ML_n) используется **полная константа образования** β_n:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \qquad (7)$$

Общая константа образования является произведением ступенчатых констант:

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n \qquad (8)$$

Иногда также полезна величина, обратная K_f, — **константа диссоциации** $K_{диссоц}$:

$$ML \rightleftharpoons M + L \qquad K_{диссоц} = \frac{[M][L]}{ML} \qquad (9)$$

Поскольку $K_{диссоц}$ имеет тот же вид, что и K_a для кислот, ее использование облегчает сравнение между комплексами металлов и кислотами Брёнстеда. Величины $K_{диссоц}$ и K_a можно вместе свести в одну таблицу, если рассматривать протон в роли катиона металла. В случае HF, например, комплекс образуется из кислоты Льюиса H^+ и основания Льюиса F^-, играющего роль лиганда.

Устойчивость комплексов характеризуется константами образования; константы образования выражают прочность связывания лигандов по сравнению с прочностью связывания H_2O как лиганда.

б) Закономерности в изменении последовательных констант образования

Величина константы образования напрямую отражает знак и величину энергии образования Гиббса (так как $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_f$). Обычно ступенчатые константы образования располагаются в следующем порядке: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$. Эту общую закономерность можно достаточно просто объяснить, учитывая, что при последовательном замещении молекул воды в комплексе на молекулы лиганда на каждой последующей ступени происходит уменьшение числа присутствующих в комплексе молекул H_2O, как в случае

$$M(OH_2)_5L + L \longrightarrow M(OH_2)_4L_2 + H_2O$$

по сравнению с

$$M(OH_2)_4L_2 + L \longrightarrow M(OH_2)_3L_3 + H_2O$$

[1] Квадратные скобки в выражениях для констант равновесия обозначают численные значения молярных концентраций частиц.

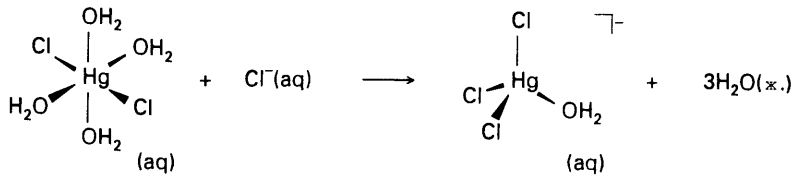
Таким образом, при увеличении n происходит уменьшение числа доступных для замещения молекул H_2O в комплексе. Наоборот, с ростом n происходит увеличение числа связанных групп L и, следовательно, увеличивается вероятность обратной реакции. Таким образом, при условии, что энтальпия реакции остается постоянной, с увеличением n равновесие смещается в сторону реагентов. Последовательное уменьшение ступенчатых констант образования отражает неблагоприятное изменение энтропии по мере присоединения лигандов к иону металла. То, что столь простое объяснение является более или менее правильным, проиллюстрировано данными по ступенчатым константам для комплексов ряда $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ — $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (табл. 7.7). Известно, что энтальпия в шести последовательных стадиях замещения изменяется менее чем на 2 кДж/моль — от 16,7 до 18,00 кДж/моль.

Таблица 7.7. Константы образования амминокомплексов Ni(II) $[Ni(NH_3)_n(OH_2)_{6-n}]^{2+}$

n	pK_f	K_n/K_{n-1}	
		Эксперимент	*Расчет*[a)]
1	−2,72		
2	−2,17	0,28	0,42
3	−1,66	0,31	0,53
4	−1,12	0,29	0,56
5	−0,67	0,35	0,53
6	−0,03	0,2	0,42

[a)] Значения рассчитанных ступенчатых констант образования были получены на основе соотношений числа лигандов, доступных для замещения. При этом энтальпия реакции считалась постоянной.

Обратная зависимость $K_n < K_{n+1}$ обычно указывает на существенные изменения в электронной структуре комплекса при присоединении большего числа лигандов. Примером служит комплекс трис(бипиридин)железо(II) $[Fe(bipy)_3]^{2+}$, который существенно более устойчив, чем $[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}$. Можно провести параллель между этим фактом и изменением электронной конфигурации иона железа от $t_{2g}^4 e_g^2$ в слабом поле для $[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}$ (H_2O — лиганд слабого поля) до t_{2g}^6 в сильном поле для комплекса $[Fe(bipy)_3]^{2+}$. Примером иного рода является аномально низкая величина отношения K_3/K_2 (около 1/7) для галогенидных комплексов Hg(II). Уменьшение константы равновесия при присоединении третьего лиганда слишком велико, чтобы просто объяснить его с точки зрения статистики, и предполагает значительное изменение природы комплекса, например переход к четырехкоординационному комплексу:



Ступенчатые константы образования обычно располагаются в порядке $K_n > K_{n+1}$, что можно ожидать с точки зрения статистики; отклонения от этого порядка означают существенное изменение в структуре комплекса.

Пример 7.8. ***Интерпретация нерегулярных последовательных констант образования.*** При образовании комплексов кадмия с Br^- последовательные константы образования следующие: $\lg K_1 = 1{,}56$, $\lg K_2 = 0{,}54$, $\lg K_3 = 0{,}06$, $\lg K_4 = 0{,}37$. Предложите объяснение, почему K_4 больше, чем K_3.

Ответ. Аномалия предполагает значительное изменение в структуре. Аквакомплексы обычно являются шестикоординационными, тогда как галогенидные комплексы ионов M^{2+}, как правило, тетраэдрические. Реакция комплекса, содержащего три лиганда Br^-, с четвертым ионом Br^- такова:

$$[CdBr_3(OH_2)_3]^-(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow [CdBr_4]^{2-}(aq) + 3H_2O(ж.)$$

Эта реакция протекает благоприятно, так как происходит высвобождение трех молекул воды из координационной сферы комплекса. В результате K возрастает.

Вопрос 7.8. Квадратный четырехкоординационный порфириновый (P) комплекс Fe(II) может присоединять еще два лиганда (L) в положения по обе стороны от плоскости комплекса. Комплекс $[FePL_2]$ с максимальным координационным числом является низкоспиновым, тогда как [FePL] — высокоспиновый. Объясните, почему вторая константа образования комплекса больше первой.

в) Хелатный эффект

При сравнении K_1 для бидентатного хелатного лиганда, например этилендиамина, с величиной β_2 соответствующего диамминного комплекса оказалось, что первая величина значительно больше:

$$[Cu(OH_2)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [Cu(en)(OH_2)_4]^{2+} + 2H_2O$$
$$\lg K_1 = 10{,}6 \qquad \Delta_r H^\circ = -54 \text{ кДж/моль} \qquad \Delta_r S^\circ = +23 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$
$$[Cu(OH_2)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+} + 2H_2O$$
$$\lg \beta_2 = 7{,}7 \qquad \Delta_r H^\circ = -46 \text{ кДж/моль} \qquad \Delta_r S^\circ = -8{,}4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

В обоих случаях образуются две связи Cu−N, тем не менее образование хелата определенно более благоприятно. **Хелатный эффект** представляет собой большую устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами.

Хелатный эффект можно в основном отнести за счет различия в энтропиях реакций образования хелатных и нехелатных комплексов в разбавленных растворах. Реакция хелатообразования приводит к увеличению числа независимых молекул в растворе. А в реакции без образования хелатного комплекса

не происходит изменения суммарного числа частиц (сравните два приведенных выше уравнения химических реакций). Следовательно, первая реакция имеет более положительную энтропию и, значит, представляет собой более благоприятный процесс. Это объяснение подтверждается экспериментальными данными по энтропии реакций, измеренной в разбавленном растворе.

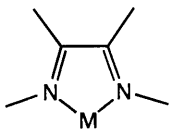
Хелатный эффект имеет большое практическое значение. Множество реагентов, используемых для комплексонометрического титрования в аналитической химии, являются полидентатными лигандами, как $edta^{4-}$. Большинство лигандов в биохимии являются хелатными. Когда экспериментальные величины констант образования комплекса составляют от 10^{12} до 10^{25}, то это, как правило, указывает на хелатный эффект.

Выигрыш в энтропии благодаря образованию хелатного комплекса относится не только к бидентатным лигандам. Частично влиянием этого эффекта объясняют большую устойчивость комплексов, содержащих тетрадентатный порфириновый лиганд и гексадентатный лиганд $edta^{4-}$.

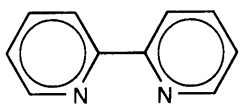
Хелатный эффект проявляется в большей устойчивости комплексов, содержащих полидентатные лиганды, по сравнению с комплексами, содержащими эквивалентное число аналогичных монодентатных лигандов.

г) Стерические эффекты и делокализация электронов

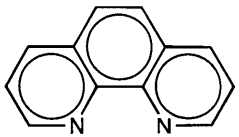
Стерические факторы оказывают большое влияние на величины констант образования комплексов. Эти эффекты особенно важны в случае образования хелата, так как завершение цикла может быть геометрически затруднено. Как было отмечено в разд. 7.2, пятичленные хелатные циклы в большинстве своем очень устойчивы. Шестичленные циклы достаточно устойчивы и могут иметь преимущество, если при этом происходит делокализация электронов.



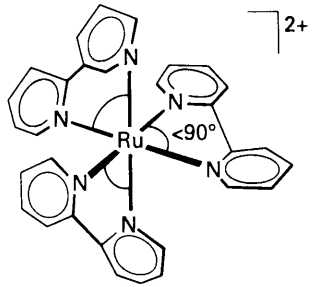
46



47 bipy



48 phen



49 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$

Комплексы, содержащие хелатные лиганды с делокализованной электронной структурой, дополнительно стабилизированы за счет электронных эффектов. Например, такие дииминовые лиганды (**46**), как бипиридин (**47**) и фенантролин (**48**), вынуждены образовывать пятичленные циклы с ионами металлов. Значительная устойчивость таких комплексов, вероятно, является результатом способности этих лигандов выступать в качестве как π-акцепторов, так и σ-доноров и образовывать π-связи путем перекрывания заполненных d-орбиталей металла и свободных π^*-орбиталей кольца. Образованию такой связи благоприятствует заселенность электронами t_{2g}-орбиталей металла, что позволяет атому металла выступать в роли π-донора и передавать электронную плотность на кольца лиганда. Примером служит комплекс $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (**49**). Присутствие в комплексе лигандов bipy приводит к небольшой величине угла L–M–L и искажению октаэдрической структуры.

Устойчивость хелатов, содержащих дииминовые лиганды, является результатом сочетания хелатного эффекта со способностью лигандов выступать как в качестве π-акцепторов, так и σ-доноров.

д) Ряд Ирвинга— Вильямса

На рис. 7.24 представлены данные по константам образования ($\lg K_f$) для комплексов ионов M^{2+} первого ряда d-металлов. Эти данные обобщены в виде **ряда Ирвинга— Вильямса**, показывающего порядок изменения констант образования комплексов. Для катионов M^{2+} ряд имеет следующий вид:

$$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

Порядок расположения ионов в ряду практически нечувствителен к выбору лигандов.

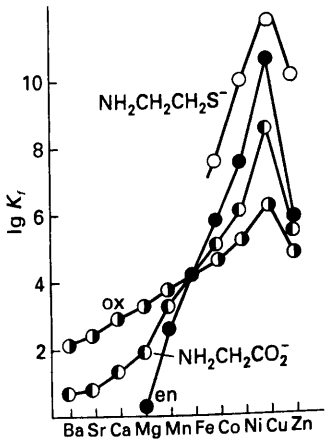


Рис. 7.24. Изменение констант образования комплексов для ионов M^{2+} ряда Ирвинга— Вильямса.

В целом возрастание устойчивости комплексов происходит при переходе от ионов металлов с большим радиусом к ионам с маленьким радиусом, из

чего следует, что ряд Ирвинга—Вильямса отражает влияние электростатических эффектов на величины констант образования комплексов. Однако при переходе от иона Mn^{2+} к Fe(II) (d^6), Co(II) (d^7), Ni(II) (d^8) и Cu(II) (d^9) величина K_f резко возрастает. Для этих ионов наблюдается дополнительная стабилизация, пропорциональная ЭСПЛ (табл. 7.4). Однако существует одно важное исключение: устойчивость комплексов Cu(II) больше, чем комплексов Ni(II), несмотря на то, что у Cu(II) на один электрон больше на разрыхляющих e_g-орбиталях. Данная аномалия является следствием стабилизирующего влияния эффекта Яна—Теллера, который приводит к упрочению связи металла с четырьмя лигандами, расположенными в экваториальной плоскости тетрагонально искаженного комплекса Cu(II). Эта стабилизация повышает величину K_f. Соответственно лиганды, находящиеся в аксиальных позициях, связаны слабее.

Ряд Ирвинга—Вильямса обобщает данные по относительной устойчивости комплексов, образованных ионами M^{2+} первого ряда переходных металлов.

7.8. Скорости и механизмы замещения лигандов

В химии координационных соединений скорости реакций так же важны, как и равновесие. Многочисленные изомеры амминных комплексов Co(III) и Pt(II), сыгравших важную роль в развитии учения о комплексных соединениях, невозможно было бы выделить, если бы замещение лигандов и взаимопревращение изомеров протекали слишком быстро. Но чем определяется тот факт, что один комплекс может существовать длительное время, тогда как другой подвергается быстрому превращению?

а) Лабильность и инертность

Комплексы, являющиеся термодинамически неустойчивыми, однако существующие длительное время (по меньшей мере минуту), называют **инертными**. Комплексы, которые быстрее достигают состояния равновесия, называют **лабильными**.

На рис. 7.25 показаны характеристические времена жизни октаэдрических комплексов основных акваионов металлов. Диапазон времен жизни начинается с 1 нс, что приблизительно соответствует времени диффузии молекулы в растворе на расстояние, равное одному молекулярному диаметру. На другом конце шкалы времена жизни составляют годы. И все же на рисунке не показаны самые длинные времена жизни комплексов, сравнимые с геологическими эпохами.

Существует ряд закономерностей, которые помогают предсказать лабильность комплексов[1]:

1. Все комплексы ионов s-металлов (за исключением самых маленьких — Be^{2+} и Mg^{2+}) очень лабильны.

[1] Эти признаки рассмотрены более подробно в гл. 14.

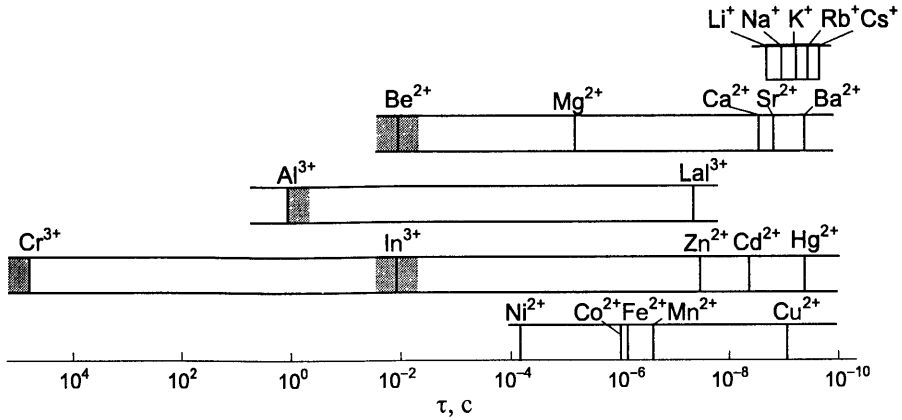


Рис. 7.25. Характеристические времена жизни комплексных акваионов металлов.

2. В первом ряду переходных металлов комплексы ионов M(II) умеренно лабильны, среди них искаженные комплексы Cu(II) наиболее лабильны. Однако d^6-комплексы с лигандами сильного поля являются исключением, например $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Комплексы ионов M(III) заметно менее лабильны.
3. Комплексы d^{10}-ионов металлов в низких степенях окисления (Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}) очень лабильны.
4. Октаэдрические комплексы d^3 и d^6 первого ряда переходных металлов с лигандами сильного поля (комплексы Cr(III) и Co(III) соответственно) в большинстве случаев инертны; все остальные, как правило, лабильны.
5. В первом ряду переходных металлов наименее лабильны комплексы ионов M(II) и M(III) с максимальными значениями ЭСПЛ.
6. Инертность характерна для комплексов второго и третьего рядов переходных металлов, что отражает высокую ЭСПЛ и прочность связи металл–лиганд.
7. Все комплексы ионов M(III) f-элементов являются лабильными.

Различие между лабильными и инертными комплексами можно обобщить в виде ряда закономерностей, изложенных выше.

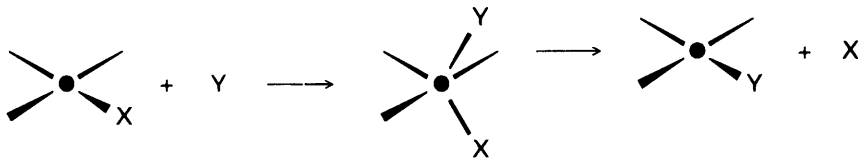
б) Ассоциативные реакции

Наиболее ценную информацию о механизмах реакций замещения лигандов получают при изучении скоростей реакций замещения для разных лигандов и одного иона металла.

Реакции квадратных комплексов Pt(II) имеют первый порядок по комплексу, первый порядок по входящей группе (Y) и общий второй порядок[1]. Константы скорости меняются в широких пределах в зависимости от входящей

[1] В некоторых случаях атака молекул воды приводит к образованию лабильного интермедиата, который реагирует с Y по реакции первого порядка.

группы. Например, *транс*-$[PtCl_2(py)_2]$ реагирует со многими входящими группами (Y) с образованием *транс*-$[PtClY(py)_2]$, и константа скорости (в единицах л/(моль · с)) меняется на 4 порядка: $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ для $Y = NH_3$, $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ для Br^-, 0,107 для I^-, 6,00 для тиомочевины. Константы скоростей реакций, в которых меняется уходящая группа (X) от Cl^- к I^-, отличаются друг от друга лишь в 3,5 раза. В целом влияние природы входящей группы на скорость реакции значительно превосходит влияние природы уходящей группы. Таким образом, входящая группа является главным фактором, определяющим общую энергию активации. Подобное поведение ожидается при **ассоциативном замещении**, представляющем собой реакцию, в которой координационное число в активированном комплексе[1] больше, чем в исходном комплексе. Ассоциативное замещение характерно для квадратных комплексов, так как входящей группе значительно легче подойти к свободным позициям в координационной сфере центрального атома и образовать связь с ним. Тот факт, что реакции замещения в *цис*- и *транс*-изомерах происходят с сохранением исходной стереохимии, предполагает, что активированный комплекс представляет собой приблизительно тригональную бипирамиду:



Трудно найти закономерности в скоростях ассоциативного замещения, так как необходимо указать как первоначальный комплекс, так и входящую группу[2]. Однако одно обобщение сделать можно. Оно состоит в том, что среди d^8-систем с одинаковыми входящими и уходящими группами большинство являются сравнительно инертными. Обычно лабильность уменьшается в ряду $Ni(II) > Pd(II) \gg Pt(II) \approx Rh(I)$.

В ассоциативной реакции координационное число иона металла в активированном комплексе больше, чем в исходном комплексе; скорости таких реакций, типичных для квадратных комплексов, сильно зависят от природы входящей группы.

в) Диссоциативные реакции

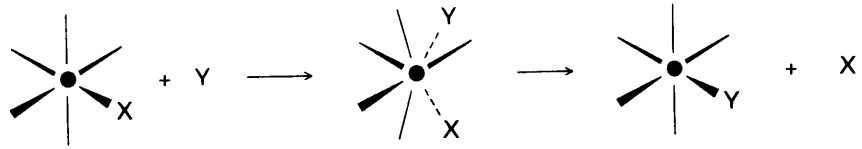
Реакции образования комплексов Ni(II) — типичные примеры реакций с участием октаэдрических комплексов. Они представляют собой реакции первого порядка по $Ni(aq)^{2+}$, первого порядка по входящей группе и второго порядка суммарно. Однако в отличие от квадратных комплексов, существует лишь сравнительно небольшое изменение константы скорости при изменении

[1] Здесь термин «комплекс» используется в том же смысле, что и в теории активированного комплекса (теории переходного состояния).

[2] Можно обнаружить одну интересную закономерность, заключающуюся в том, что лиганд, находящийся в *транс*-положении к уходящей группе, играет важную роль в определении реакционной способности. Это «*транс*-влияние» обсуждается в разд. 14.4.

природы входящего лиганда: например, константы скорости образования $[Ni(OH_2)_4(SO_4)]$ и $[Ni(OH_2)_4(phen)]^{2+}$ различаются всего в 10 раз. Более высокая константа скорости замещения для SO_4^{2-}-группы возникает благодаря сильному электростатическому притяжению между ионами Ni^{2+} и SO_4^{2-}, которое увеличивает вероятность их столкновения друг с другом в растворе (эта тема подробно обсуждается в разд. 14.6).

Основным фактором, определяющим энергию активации замещения лиганда в октаэдрических комплексах, является разрыв связи между атомом металла и уходящей группой. Входящая группа играет лишь незначительную роль в реакции замещения. Реакции этого типа называют реакциями **диссоциативного замещения**: они представляют собой реакции, в которых активированный комплекс имеет более низкое координационное число, чем исходный комплекс. Можно ожидать, что диссоциативные реакции характерны для октаэдрических комплексов, так как атом металла практически полностью стерически закрыт и уходящей группе необходимо предоставить место для входящей группы. Механизм реакции можно записать следующим образом:



В этом примере пунктирные линии означают слабые связи.

Диссоциативный характер реакции замещения определяется по отсутствию зависимости скорости реакции от природы входящей группы. С этой точки зрения многие реакции замещения в октаэдрических комплексах, по-видимому, протекают по диссоциативному, а не ассоциативному механизму. Этот вывод весьма полезен, так как лабильность октаэдрического комплекса можно описать, не указывая входящую группу: лабильность является свойством самого комплекса. Например, найдено, что среди акваионов металлов, приведенных на рис. 7.25, ионы металлов, имеющих относительно низкий заряд и большой радиус, образуют «слабые» связи и их аквакомплексы являются более лабильными, чем комплексы ионов с высоким зарядом и маленьким радиусом. Эта закономерность соответствует диссоциативному механизму замещения, на первой стадии которого происходит разрыв связи металл–лиганд.

При диссоциативной реакции координационное число иона металла в активированном комплексе меньше, чем в исходном комплексе; скорости таких реакций, характерных для многих октаэдрических комплексов, слабо зависят от природы входящей группы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Comprehensive coordination chemistry, ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, 1987 *et seq.*. Первый том этой серии посвящен общим вопросам, в последующих томах подробно обсуждается каждый металл.

Structure and bonding, ed. D. M. P. Mingos, Vol. 87: Structures and electronic paradigms in cluster chemistry. Springer, 1997. В этом томе обсуждается химия кластеров, особое внимание уделяется кластерам металлов.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т.1, 2 — 1987, т.3 — 1988. Книга содержит много информации о структурах соединений металлов.

Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. VCH, Weinheim, 1985–96; Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1991–1997. В этих книгах представлена обширная информация о металлах, особое внимание уделяется сырьевым источникам, методам выделения и применению.

Comprehensive inorganic chemistry, ed. J. C. Bailar, Jr, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Vols 1–5. Pergamon Press, Oxford, 1973. В этих книгах много полезной информации по химическим свойствам металлов.

Kettle S. F. A., Physical inorganic chemistry: a coordination chemistry approach. Oxford University Press, 1998. (Первое издание: Spectrum, 1996).

Seaborg G. T., Loveland W. D., The elements beyond uranium. Wiley-Interscience, New York, 1990. Учебник по химии трансурановых элементов: описано их открытие, изложены методы их выделения и определения и химические свойства.

Химия актиноидов/ Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морсса Л. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т.1 — 1991, т.2 — 1997, т.3 — 1999. Исчерпывающее описание актинидов.

Martell A. E., Hancock R. D., Metal complexes in aqueous solution, Plenum Press, 1996.

УПРАЖНЕНИЯ

7.1 Напишите, не используя справочный материал, 3*d*-элементы в том порядке, как они расположены в периодической системе. Укажите ионы металлов, которые, как правило, образуют тетраэдрические комплексы $[MX_4]^{2-}$, где X — галогенид-ион.

7.2 а) На схеме расположения *d*-элементов в периодической системе укажите элементы (и их степени окисления), образующие квадратные комплексы. б) Приведите три примера квадратных комплексов.

7.3 а) Изобразите две структуры, которые описывают большинство шестикоординационных комплексов. б) Какая их них редко встречается? в) Приведите формулы трех шестикоординационных комплексов переходных металлов, имеющих типичную структуру.

7.4 Назовите и нарисуйте структуры следующих комплексов: а) $[Ni(CO)_4]$; б) $[Ni(CN)_4]^{2-}$; в) $[CoCl_4]^{2-}$; г) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

7.5 Нарисуйте структуру типичных комплексов, которые содержат следующие лиганды: а) en; б) ox^{2-}; в) phen; г) $edta^{4-}$.

7.6 Нарисуйте структуру: а) типичного квадратного четырехкоординационного комплекса; б) типичного тригонально-призматического шестикоординационного комплекса; в) типичного комплекса с координационным числом 2. Назовите каждый комплекс.

7.7 Напишите формулы: а) хлорида хлоропентаамминкобальта(III); б) нитрата гексааквакомплекса железа(3+); в) *цис*-дихлоробис(этилендиамин)рутения(II); г) хлорида μ-гидроксобис[пентаамминхрома(III)].

7.8 Назовите октаэдрические комплексные ионы: а) *цис*-$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$; б) *транс*-$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$; в) $[Co(en)_2(C_2O_4)]^+$. Какова структура (*цис*- или *транс*-) оксалатного комплекса?

7.9 Нарисуйте все возможные изомеры: а) октаэдрического $[Ru(NH_3)_4Cl_2]$; б) квадратного $[IrH(CO)(PR_3)_2]$; в) тетраэдрического $[Co(OH_2)Cl_3]^-$; г) октаэдрического $[Ir(PEt_3)_3Cl_3]$; д) октаэдрического $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$.

7.10 Соединение Na_2IrCl_6 реагирует с трифенилфосфином в диэтиленгликоле в атмосфере CO с образованием *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$, известного как комплекс Васка. При избытке CO образуется пятикоординационный комплекс, обработка его $NaBH_4$ в этаноле дает $[IrH(CO)_2(PPh_3)_2]$. Нарисуйте и назовите все три комплекса.

7.11 Какие из следующих комплексов хиральны: а) $[Cr(ox)_3]^{3-}$; б) *цис*-$[Pt(en)Cl_2]$; в) *цис*-$[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$; г) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$; д) $[Co(edta)]^-$; е) *грань*-$[Co(dien)(NO_2)_3]$; ж) *ос*-$[Co(dien)(NO_2)_3]$? Изобразите энантиомеры хиральных комплексов и определите плоскость симметрии в ахиральных комплексах.

7.12 Твердое соединение розового цвета имеет формулу $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$. Раствор этого соединения также розовый и при титровании раствором нитрата серебра быстро дает 3 моль AgCl. При нагревании розового вещества оно теряет 1 моль H_2O с образованием твердого соединения пурпурного цвета с тем же соотношением $NH_3 : Cl : Co$. Пурпурное твердое соединение быстро отдает два своих хлорид-иона; затем при растворении и последующем титровании $AgNO_3$ медленно отдает один из своих хлорид-ионов. Определите структуру двух октаэдрических комплексов, нарисуйте и назовите их.

7.13 Готовый реактив гидрат хлорида хрома имеет общую формулу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. При кипячении раствора он становится фиолетовым и имеет молярную электропроводность, сравнимую с электропроводностью $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. В свою очередь, $CrCl_3 \cdot 5H_2O$ — вещество зеленого цвета, его раствор имеет более низкую молярную электропроводность. Если подкисленный разбавленный раствор зеленого комплекса оставить стоять на несколько часов, то он становится фиолетовым. Объясните эти факты, используя схематическое изображение структур.

7.14 Комплекс, впервые обозначенный β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, был идентифицирован как *транс*-изомер. (*цис*-Изомер был обозначен α.) Он медленно реагирует с твердым Ag_2O с образованием $[Pt(NH_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$. Этот комплекс не реагирует с этилендиамином с образованием хелатного комплекса. Назовите и нарисуйте структуру диаквакомплекса.

7.15 «Третий изомер» (ни α и ни β, см. упражнение 7.14) состава $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ представляет собой нерастворимое твердое вещество, которое при перетирании с $AgNO_3$ дает раствор, содержащий $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]$ и новую твердую фазу состава $Ag_2[PtCl_4]$. Приведите структуры и назовите каждое из трех соединений Pt(II).

7.16 Фосфиновые и арсиновые аналоги $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ были получены в 1934 г. Йенсеном. Он сообщил о нулевом дипольном моменте β-изомеров, где обозначение β представляет продукт последовательности реакций, которая аналогична используемой для получения амминов. Приведите структуры этих комплексов.

7.17 Опишите различия в спектрах ЯМР на ядрах ^{31}P для *цис*- и *транс*-изомеров из упражнения 7.16.

7.18 а) Укажите, какой параметр спектра ЯМР можно использовать, чтобы отличить *цис-* и *транс*-изомеры $[W(CO)_4(P(CH_3)_3)_2]$. б) Как по спектру ЯМР различить комплекс $[M(CO)_3(PR_3)_2]$ (тригональная бипирамида) с фосфиновыми лигандами в аксиальных положениях и комплекс с фосфиновыми лигандами в экваториальной плоскости?

7.19 В *транс*-$[W(CO)_4(PR_3)_2]$ алкилфосфиновые лиганды расположены вдоль оси z системы координат. Изобразите симметризованные линейные комбинации σ-орбиталей двух атомов P, которые могут сочетаться с d_{z^2}-орбиталью металла, а также связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали.

7.20 Определите конфигурацию (в соответствующей форме $t_{2g}^m e_g^n$ или $e^m t_2^n$), число неспаренных электронов и ЭСПЛ в величинах Δ_o или $\Delta_т$ для каждого из следующих комплексов, используя, где это необходимо, спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа лиганд — сильного или слабого поля: а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; б) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$; в) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; г) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$; д) $[W(CO)_6]$; е) тетраэдрический $[FeCl_4]^{2-}$; ж) тетраэдрический $[Ni(CO)_4]$.

7.21 H^- и $P(C_6H_5)_3$ являются лигандами сильного поля (причем сравнимы по силе) и располагаются в правой части спектрохимического ряда. Фосфины по своим свойствам π-акцепторы; необходим ли π-акцепторный характер для лиганда сильного поля? Какие орбитальные факторы объясняют силу каждого из лигандов?

7.22 Оцените спиновую составляющую магнитного момента для каждого комплекса из упражнения 7.20.

7.23 Растворы комплексов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ (оба O_h) и $[CoCl_4]^{2-}$ окрашены. Один из них розовый, другой желтый, а третий синий. Используя спектрохимический ряд и относительные величины Δ_o или $\Delta_т$, определите цвет каждого комплекса.

7.24 Объясните изменение (с учетом общей закономерности в ряду $3d$-элементов) величин энтальпий решетки оксидов (в кДж/моль): CaO (3460); TiO (3878); VO (3913); MnO (3810); FeO (3921); CoO (3988); NiO (4071). Все соединения имеют структуру каменной соли.

7.25 Нейтральный макроциклический лиганд с четырьмя донорными атомами образует красный диамагнитный низкоспиновый d^8-комплекс с Ni(II), если анион представляет собой слабокоординирующий перхлорат-ион. При замещении перхлорат-ионов на тиоцианат-ионы SCN^- комплекс становится фиолетовым и высокоспиновым с двумя неспаренными электронами. Объясните эти изменения на основании структуры комплексов.

7.26 Используя теорему Яна—Теллера, предскажите структуру $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$.

7.27 Наблюдаемый максимум в спектре $Ti^{3+}(aq)$ (d^1) относят к одноэлектронному переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$. Пик, приведенный на рис. 7.10, несимметричный. Значит, за его происхождение отвечает не один электронный переход. Предложите объяснение этого факта на основании теоремы Яна—Теллера.

7.28 Константы образования $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ из $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ для $X = Cl^-$, Br^-, N_3^- и SCN^- различаются не более чем в 1–2 раза. Каков механизм реакции замещения?

7.29 Почему трудно охарактеризовать акваион как лабильный или инертный, если замещение протекает по ассоциативному механизму?

ЗАДАНИЯ

7.1 Окисление воздухом карбоната Co(II) в присутствии водного раствора хлорида аммония дает розовый хлорид с соотношением $4NH_3$: Co. При добавлении к раствору этой соли HCl быстро выделяется газ, а раствор при нагревании медленно становится фиолетовым. Полное выпаривание фиолетового раствора дает $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. При нагревании этого соединения в концентрированной HCl можно выделить зеленую соль, анализ которой дает $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot HCl$. Напишите и уравняйте реакции всех превращений, произошедших после окисления на воздухе. Приведите как можно больше информации о возможной изомерии и обоснуйте ваш ответ. Форма $[Co(en)_2Cl_2]^+$, которую можно разделить на энантиомеры, имеет фиолетовую окраску. Могут ли помочь эти данные?

7.2 Рассматривая расщепление орбиталей в октаэдрическом поле при понижении симметрии, нарисуйте симметризованные линейные комбинации орбиталей и диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей для случая образования σ-связей в *транс*-изомере $[ML_4X_2]$. Считайте, что лиганд X расположен в спектрохимическом ряду левее, чем L.

7.3 Используя приложение 4, нарисуйте соответствующие симметризованные линейные комбинации орбиталей и диаграмму молекулярных орбиталей для случая образования σ-связей в квадратном комплексе. Точечная группа D_{4h}. Обратите внимание на небольшое перекрывание орбиталей лиганда с d_{z^2}-орбиталью металла. Какое влияние оказывает образование π-связей?

7.4 При окислении солей кобальта(II) на воздухе в растворе, содержащем аммиак и нитрит натрия, можно выделить твердое соединение желтого цвета $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. В растворе оно показывает ничтожную электропроводность, так что ее можно отнести за счет влияния примесей. Вернер обработал его HCl и получил комплекс, который после ряда дополнительных реакций определил как *транс*-$[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]^+$. Для получения *цис*-$[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]^+$ нужен совсем другой путь. Является ли желтое вещество *гран-* или *ос*-изомером? Какое предположение нужно сделать, чтобы ответить на вопрос?

7.5 Реакция $[Zr(dppe)Cl_4]$ (dppe — бидентатный фосфиновый лиганд) с $Mg(CH_3)_2$ дает $[Zr(CH_3)_4(dppe)]$. Спектр ЯМР указывает, что все метильные группы эквивалентны. Нарисуйте октаэдрическую и тригонально-призматическую структуры комплекса и покажите, как данные ЯМР подтверждают тригонально-призматическую координацию [*Morse P. M., Girolami G. S.*, J. Am. Chem. Soc., **111**, 4114 (1989)].

7.6 Напишите и уравняйте реакции получения триаза- (три атома N) и тетрааза- (четыре атома N) макроциклов, которые образуются в результате темплатного синтеза, где *о*-аминобензальдегид самоконденсируется в присутствии Ni(II); см. [*Melson G. A., Busch D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4830 (1964)].

7.7 Реагент, используемый для разделения рацемических смесей *d-цис*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]Br$, можно перевести в растворимый нитрат при перетирании в воде с $AgNO_3$. Наметьте в общих чертах путь использования этого вещества для разделения рацемической смеси *d-* и *l*-энантиомеров K[Co(edta)]. (*l*-$[Co(edta)]^-$ образует менее растворимый диастереомер; см. [*Dwyer F. P., Garvan F. L.*, Inorg. Synth., **6**, 192 (1965)].)

7.8 Рис. 7.15 и 7.16 показывают взаимосвязь между граничными орбиталями октаэдрического и квадратного комплексов. Постройте подобную диаграмму для двухкоординационных линейных комплексов.

7.9 В расплаве магмы, из которого кристаллизуются силикатные минералы, ионы металла могут быть четырехкоординационными. В кристаллах оливина координационное окружение M(II) октаэдрическое. Коэффициенты распределения, которые по определению равны $K_р = [M(II)]_{оливин}/[M(II)]_{расплав}$, располагаются в порядке Ni(II) > Co(II) > Fe(II) > Mn(II). Объясните этот ряд на основе теории поля лигандов. См. [*Dale I. M., Henderson P.*, 24th Int. Geol. Congress, Sect. **10**, 105 (1972)].

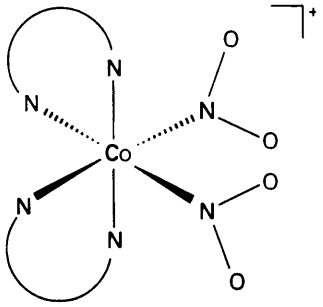
7.10 Константы равновесия последовательных реакций этилендиамина с Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} имеют следующие величины:

$$[M(OH_2)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)(OH_2)_4]^{2+} + 2H_2O \qquad K_1$$
$$[M(en)(OH_2)_4)]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)_2(OH_2)_2]^{2+} + 2H_2O \qquad K_2$$
$$[M(en)_2(OH_2)_2)]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)_3]^{2+} + 2H_2O \qquad K_3$$

Ион	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
Co^{2+}	5,89	4,83	3,10
Ni^{2+}	7,52	6,28	4,26
Cu^{2+}	10,55	9,05	−1,0

Подтверждают ли эти данные закономерности в последовательных константах образования, приведенные в тексте, и ряд Ирвинга— Вильямса? Как вы объясните очень низкую величину K_3 для Cu^{2+}?

7.11 Изобразите все возможные (в том числе оптические) изомеры $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, в которых лиганды en являются бидентатными. Один из возможных изомеров приведен на схеме (**50**). Не рисуйте две различные ориентации одного и того же изомера.



50 Ион *цис*-[динитробис-(этилендиамин)кобальт(III)]

7.12 В каждой паре комплексов укажите тот, для которого ЭСПЛ больше:
а) $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ или $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$; б) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ или $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$;
в) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ или $[Fe(CN)_6]^{3-}$; г) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или $[Ru(CN)_6]^{3-}$;
д) тетраэдрический $[FeCl_4]^{2-}$ или тетраэдрический $[CoCl_4]^{2-}$.

Часть II

СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Главы этой части раскрывают важную роль периодической системы при изучении описательной химии. Основное внимание сосредоточено на закономерностях в изменении свойств химических элементов. Некоторые физические и химические свойства достаточно плавно меняются вниз по группе или вдоль периода, но часто наблюдаемые закономерности не столь очевидны. Показано, что многие закономерности можно объяснить на основе моделей связи, структуры и реакционной способности, которые были рассмотрены в части I. Важно помнить, что объяснения наблюдающихся закономерностей в неорганической химии простираются от строгих выводов, сделанных на основе экспериментальных данных и вычислений, до умозаключений, основанных только на интуиции. Некоторые объяснения впоследствии отвергаются новыми экспериментальными результатами или более точной теорией. В то же время факты, относящиеся к структуре соединений, в большинстве своем сохранятся.

Главы этой части последовательно описывают элементы периодической системы. Первая глава посвящена химии уникального элемента — водорода. Затем в главе 9 представлен систематический обзор элементов-металлов. Эти элементы наиболее многочисленны, они начинаются с первой группы периодической таблицы, и некоторые свойства металлов наблюдаются у тяжелых элементов группы 16/VI. Оставшиеся главы части II посвящены p-элементам, прежде всего неметаллам. Несмотря на свою немногочисленность, неметаллы проявляют широкий спектр химических свойств и играют главную роль практически во всех областях химии.

8 ВОДОРОД

Химия водорода чрезвычайно разнообразна и интересна, несмотря на простоту строения его атомов и молекул. Водород тем или иным образом фигурировал в обсуждении многих тем первой части книги, особенно велика его роль при описании кислот и оснований. В этой главе обобщены свойства элемента и его бинарных соединений. Последние простираются от твердых ионных и металлоподобных до молекулярных соединений. Показано, что многие реакции этих соединений объясняются их способностью порождать ионы H^- или H^+, и часто можно предсказать, как именно будет реагировать то или иное соединение.

Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной и пятый по распространенности на Земле. Понижение содержания водорода в процессе формирования планеты связано с его летучестью. Водород — один из наиболее важных элементов земной коры, где он входит в состав минералов, океанов и всех живых существ.

Поскольку атом водорода имеет только один электрон, можно подумать, что химические свойства элемента весьма простые. Но это далеко не так. Химические свойства водорода чрезвычайно разнообразны, несмотря на свой единственный электрон, он может одновременно образовывать связи более чем с одним атомом. Более того, он может быть как сильным основанием Льюиса (гидрид-ион H^-), так и сильной кислотой Льюиса (катион водорода H^+ — протон).

ВОДОРОД КАК ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Водород не занимает четкого положения в периодической системе. Иногда его помещают во главе щелочных металлов в первой группе, объясняя это тем, что водород и щелочные металлы имеют только один валентный электрон. Такое положение, однако, неудовлетворительно с точки зрения химических и физических свойств элемента. В частности, водород не является металлом при нормальных условиях. Для того чтобы перевести водород в металлическое состояние, необходимо очень высокое давление. Такое давление пока не достигнуто в лабораторных условиях, но те значения, которые технически достижимы

в настоящее время, по-видимому, близки к требуемой величине. Водород может присутствовать в металлическом виде в коре Юпитера[1]. Реже водород помещают над галогенами в группу 17/VII, объясняя это тем, что, как и галогенам, ему необходим один электрон для заполнения электронной оболочки; и действительно существуют некоторые параллели между свойствами водорода и галогенов.

8.1. Свойства ядра водорода

Существуют три изотопа водорода: собственно водород (^1H), дейтерий (D, ^2H) и тритий (T, ^3H); тритий радиоактивен. Все три изотопа имеют собственные названия, это отражает значительные различия в их массах и химических свойствах, связанных с массой, например в скоростях реакций разрыва связи. Благодаря разным свойствам изотопов их удобно использовать в качестве **меток**, которые можно отслеживать в ряде реакций методами инфракрасной (ИК) или ЯМР спектроскопии. Иногда отдают предпочтение тритию, поскольку его можно определить по радиоактивности, а чувствительность этого метода намного выше, чем спектроскопии.

Наиболее легкий изотоп ^1H, очень редко называемый протием, значительно более распространен, чем остальные изотопы. Содержание дейтерия в природе непостоянно и в среднем составляет примерно 0,016%. Ни ^1H, ни ^2H не радиоактивны, а тритий распадается, испуская β-частицу и образуя редкий, но стабильный изотоп гелия:

$$^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + \beta^-$$

Период полураспада составляет 12,4 года. Содержание трития в поверхностном слое воды (1 атом на 10^{21} атомов водорода) отражает равновесие между процессом его образования под воздействием космического излучения в верхних слоях атмосферы и его радиоактивным распадом. Однако низкое содержание изотопа в природе увеличивается искусственно, так как он производится в неизвестных для широкой публики объемах для использования в термоядерном оружии. В этом синтезе используются нейтроны из реактора деления и Li в качестве мишени:

$$^1_0n + {}^6_3Li \longrightarrow {}^3_1H + {}^4_2He$$

Физические и химические свойства изотопнозамещенных молекул, как правило, очень близки. Однако это далеко не так в случае водорода и дейтерия, так как атомные массы этих изотопов отличаются в два раза. Например, из табл. 8.1 видно, что легко установить различия в температурах кипения и энтальпиях связи для H_2 и D_2. Различие в температуре кипения H_2O и D_2O отражает бóльшую силу водородной связи $O\cdots D{-}O$ по сравнению со связью $O\cdots H{-}O$.

Скорости реакций, в которых происходит разрыв, образование или перегруппировка связей E–H и E–D, часто настолько различны, что это различие можно измерить экспериментально. Обнаружение такого **кинетического**

[1] *Nellis W. J., Weir B. T., Mitchell A. C.*, Science, **273**, 936 (1996).

Таблица 8.1. Влияние дейтерирования на физические свойства

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
Температура кипения, °C	−252,8	−249,7	100,00	101,42
Средняя энтальпия связи, кДж/моль	436,0	443,3	463,5	470,9

изотопного эффекта нередко помогает обосновать предложенный механизм реакции. Кинетический изотопный эффект часто наблюдают, когда в активированном комплексе происходит перенос атома H от одного атома к другому. Влияние на скорость реакции стадии переноса атома называют **первичным изотопным эффектом**. Перенос атома D может быть в 10 раз медленнее, чем перенос атома H. Например, электрохимическое восстановление $H^+(aq)$ до H_2(г.) протекает со значительным изотопным эффектом, при этом H_2 выделяется быстрее. Практическое следствие различия в скоростях образования H_2 и D_2 состоит в том, что D_2O можно сконцентрировать электролитическим путем. Существенный **вторичный изотопный эффект** может наблюдаться в том случае, если не происходит перенос атома H. Например, скорость гидролиза связи Cr−NCS в *транс*-$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ в два раза выше, когда лигандами являются ND_3, а не NH_3, хотя в этой реакции не разрываются связи N−H. Этот эффект объясняют изменением силы водородной связи N···H−O между комплексом и растворителем и влиянием этой связи на легкость, с которой лиганд NCS^- способен отделиться от Cr(III). Скорость выше в случае дейтерия, так как связи N···D−O более прочные, чем связи N···H−O.

Поскольку частоты переходов между колебательными уровнями зависят от массы атомов, на них оказывает сильное влияние замещение H на D. Более тяжелый изотоп дает более низкую частоту[1]. Химики-неорганики часто используют этот изотопный эффект: наблюдая ИК спектры молекул, различающихся по изотопному составу, можно определить, играет ли роль движение атомов водорода в возникновении определенной полосы поглощения в инфракрасной области.

Другим важным свойством ядра атома водорода является его спин $I = 1/2$, что широко используется в спектроскопии ЯМР (ядерные спины D и T равны соответственно 1 и 1/2). Спектроскопия ЯМР на протонах (ПМР) позволяет установить присутсвие атомов водорода в соединении и определить атомы, с которыми связан водород. Это можно сделать, измеряя химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие с другими ядрами.

Три изотопа водорода (H, D и T) сильно различаются по атомным массам и имеют разный ядерный спин, что приводит к легко наблюдаемым изменениям в ИК, КР и ЯМР спектрах молекул, содержащих эти изотопы.

[1] Вспомните из квантовомеханического описания простого гармонического осциллятора, что частота колебаний осциллятора с эффективной массой μ и силовой постоянной k пропорциональна $(k/\mu)^{1/2}$.

8.2. Атомы и ионы водорода

Атом водорода имеет высокую энергию ионизации (13,6 эВ) и низкое, но положительное сродство к электрону (77 кДж/моль). Электроотрицательность водорода по Полингу равна 2,2. Эта величина близка к соответствующим величинам для B, C и Si, так что следует ожидать, что связи E−H с этими элементами не будут сильно полярными.

Водород образует соединения с металлами, которые называют гидридами металлов. Однако только соединения высокоэлектроположительных металлов первой и второй групп содержат гидрид-ионы H^-. Если E — высокоэлектроотрицательный элемент правой части периодической системы, связь E−H считают ковалентной и полярной с очень небольшим положительным зарядом на атоме водорода. Как видно из рис. 8.1, сильные кислоты дают неэкранированный сигнал протона в спектре ЯМР. В соответствии с его электроотрицательностью водороду обычно приписывают степень окисления −1 в соединениях с металлами (как в NaH и AlH_3) и +1 в соединениях с неметаллами (как в NH_3 и HCl).

При пропускании высоковольтного разряда через газообразный водород при низком давлении молекулы диссоциируют, ионизируются и рекомбинируют с образованием плазмы, которая содержит спектроскопически наблюдаемые количества H, H^+, H_2^+ и H_3^+. Свободный катион водорода (H^+, протон) имеет очень высокое отношение заряд/радиус, так что не удивительно, что он является очень сильной кислотой Льюиса. В газовой фазе он легко присоединяется к другим молекулам или атомам. Например, он присоединяется к атому He с образованием частицы HeH^+. В конденсированной фазе H^+ всегда находят в сочетании с основанием Льюиса. Способность протона переходить от одного основания Льюиса к другому определяет его особую роль в химии, которая была подробно рассмотрена в гл. 5.

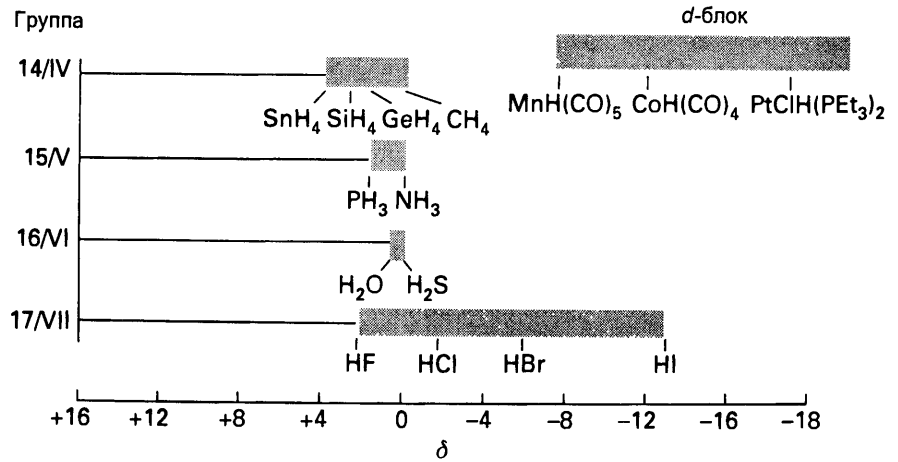


Рис. 8.1. Типичные химические сдвиги в спектрах ПМР. Закрашенные прямоугольники объединяют элементы, принадлежащие к одной группе.

Молекулярные катионы H_2^+ и H_3^+ существуют в газовой фазе лишь мгновения и неизвестны в растворах. Как отмечалось в разд. 3.11, H_3^+ был обнаружен в межзвездном пространстве и в атмосфере Урана, Юпитера и Сатурна. Его электронное строение описано в разд. 3.11, где было показано, что согласно спектроскопическим данным H_3^+(г.) имеет форму равностороннего треугольника. Ион H_3^+ представляет собой простейший пример трехцентровой двухэлектронной (3с–2е)-связи, в которой три ядра связаны только двумя электронами.

Полагают, что в соединениях с металлами водород находится в виде гидрид-иона; соединения водорода с элементами с близкой электроотрицательностью имеют низкую полярность.

8.3. Свойства и реакции молекулярного водорода

При нормальных условиях устойчивой формой элементарного водорода является молекула H_2, или *диводород*. Она имеет высокую энтальпию (436 кДж/моль) и малую длину (0,74 Å) связи. Поскольку водород содержит мало электронов, то силы межмолекулярного взаимодействия слабы и при давлении 1 атм газ конденсируется в жидкость только при охлаждении до 20 К.

а) Получение водорода

Молекулярный водород не содержится в значительных количествах в земной атмосфере или в подземных газовых месторождениях. Однако его получают в огромных количествах для удовлетворения производственных нужд. Основным промышленным способом получения водорода в настоящее время является каталитическая конверсия природного газа с водяным паром при высоких температурах:

$$CH_4(г.) + H_2O(г.) \xrightarrow{1000^\circ C} CO(г.) + 3H_2(г.)$$

Подобную реакцию, но с использование кокса в качестве восстановителя, иногда называют *реакцией образования водяного газа*[1]:

$$C(тв.) + H_2O(г.) \xrightarrow{1000^\circ C} CO(г.) + H_2(г.)$$

Эта реакция в свое время была основным источником H_2, и ее роль может опять возрасти при истощении запасов природных углеводородов. За этими двумя реакциями, как правило, следует другая реакция, в которой вода восстанавливается до водорода при взаимодействии с монооксидом углерода:

$$CO(г.) + H_2O(г.) \longrightarrow CO_2(г.) + 3H_2(г.)$$

Производство водорода часто объединяют с химическим производством, в котором необходим H_2. Как показано на схеме 8.1, большая часть водорода в промышленности расходуется на производство аммиака NH_3 (по прямой реакции с N_2), представляющего собой основное исходное вещество для получения азотсодержащих химикатов, пластмасс и удобрений. Другой важный химикат — метанол — получают при каталитической реакции между H_2 и CO.

[1] Водяной газ — это смесь, содержащая 50% H_2 и до 40% CO. — *Прим. ред.*

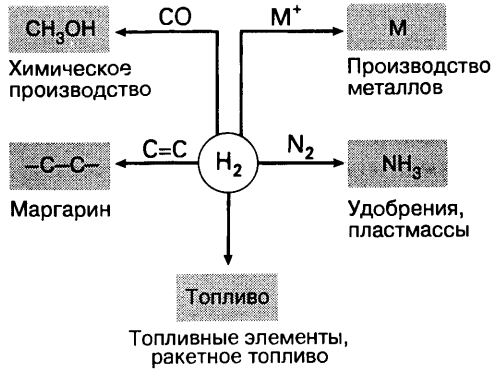


Схема 8.1.

Благодаря своей высокой удельной энтальпии сгорания[1] водород является великолепным топливом для больших ракет. Более широкое использование водорода в качестве топлива стало серьезно рассматриваться с начала 1970-х гг., когда резко возросли цены на нефть. Была разработана стратегия «водородной энергетики», в которой водород является основным видом топлива. Один из рассматриваемых сценариев предполагает сбор солнечной энергии при помощи фотогальванических элементов и использование получаемого электричества для электролиза воды. Водород, получаемый электролизом, был бы формой накопленной солнечной энергии, и его можно при необходимости использовать в качестве топлива или реагента для химических процессов. В настоящее время цены на нефть, природный газ и уголь слишком низки, чтобы сделать водородную энергетику жизнеспособной, но идея может дождаться своего времени[2]. Водород в отличие от углеводородного топлива при сгорании образует воду, которая не является газом, создающим парниковый эффект, как CO_2, так что водородная энергетика не будет приводить к глобальному потеплению, с которым человечество, по-видимому, столкнулось сейчас[3]. Получение H_2 фотохимическим путем также избавило бы от CO_2, образующегося при традиционном способе производства. Следовательно, первым шагом на пути к водородной энергетике может стать применение полученного электролитическим и фотохимическим путем водорода в химической и нефтяной промышленности.

Бóльшую часть водорода в промышленности получают высокотемпературной реакцией H_2O с CH_4 или с коксом. Водород в основном применяется при переработке углеводородов и синтезе аммиака.

[1] Удельная энтальпия сгорания — это энтальпия сгорания образца, разделенная на массу образца; удельная энтальпия сгорания водорода равна 142 кДж/г, а типичная величина для углеводородов составляет 50 кДж/г.

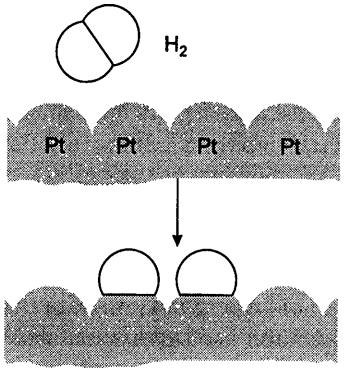
[2] Исследование получения водорода путем передовых фотохимических методов описано в [Energy resources through photochemistry and catalysis, ed. M. Gräzel, Academic Press, New York, 1983].

[3] Парниковый эффект создают в атмосфере газы, которые относительно прозрачны для ультрафиолетового и видимого излучения Солнца, но поглощают инфракрасное излучение. Они играют роль стекла в теплице, и атмосфера нагревается.

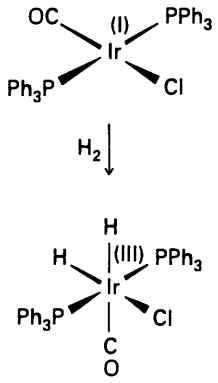
б) Реакции водорода

Молекулярный водород, отчасти благодаря высокой энтальпии связи и, значит, высокой энергии активации реакции, медленно реагирует с большинством элементов. Однако при определенных условиях реакции протекают быстро. Эти условия таковы:

1. Активация молекулы путем гомолитической диссоциации на поверхности металла или комплекса металла.
2. Гетеролитическая диссоциация на поверхности или ионе металла.
3. Инициирование радикальной цепной реакции.

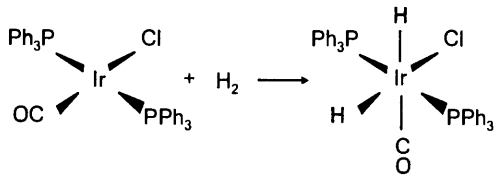


1



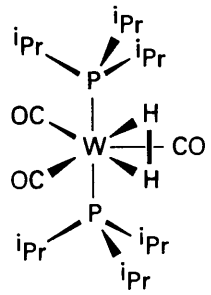
2

Два примера гомолитической диссоциации представляют собой хемосорбцию на поверхности платины (**1**) и координацию к атому Ir в комплексе (**2**). Первый пример объясняет использование тонкоизмельченной платины в качестве катализатора при гидрогенизации алкенов, а также применение платины в качестве электродного материала при электролитическом восстановлении H^+. Перенапряжение реакции образования водорода значительно меньше на платиновом электроде, поскольку на нем протекает диссоциативная хемосорбция. На ртутном электроде хемосорбция энергетически невыгодна. Подобным образом H_2 легко образует связь с атомом Ir в таких комплексах, как $[IrCO(PPh_3)_2Cl]$. При этом образуется комплекс, содержащий два гидридных (H^-) лиганда:

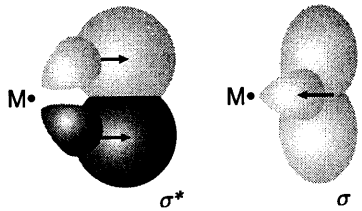


Эта реакция является примером **окислительного присоединения**, в котором центральный атом увеличивает свою формальную степень окисления за счет присоединения другого иона. Окислительное присоединение характерно

для комплексов Rh(I), Ir(I) и Pt(0). Существует множество гидридных комплексов переходных металлов, некоторые из них образуются путем окислительного присоединения. Более подробно они обсуждаются в гл. 16.



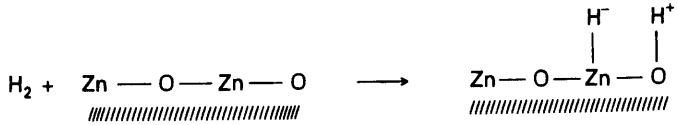
3



4

Молекула H_2 может координироваться к атому металла без разрыва связи H–H[1]. Первым соединением такого типа был комплекс $[W(CO)_3(H_2)(P^iPr_3)_2]$ (**3**), где ^{i}Pr обозначает изопропил $CH(CH_3)_2$; сейчас известно более ста таких соединений. Их значение заключается в том, что они представляют собой пример соединений, промежуточных между молекулярным H_2 и дигидридными комплексами. Из расчетов молекулярных орбиталей таких комплексов следует, что связь в них образуется в результате передачи части электронной плотности со связи H–H на вакантную d-орбиталь металла с одновременным образованием «обратной» π-связи с σ^*-орбиталью H_2 (**4**). Эта модель аналогична образованию связи CO и этилена с атомами металла (разд. 7.6 и 17.3). Передача электронной плотности с металла на σ^*-орбиталь H_2 находится в соответствии с экспериментальными данными о разрыве связи H–H в случае, если центральный металл связан с электронодонорными сильноосновными лигандами. Комплексы молекулы H_2 с металлами начала ряда переходных элементов (группы 3, 4 и 5), а также металлами f- и p-блоков неизвестны.

Примером гетеролитической диссоциации служит реакция H_2 с поверхностью ZnO, в результате которой, по-видимому, образуется связанный с Zn(II) гидрид-ион и связанный с O протон:



Полагают, что такая реакция протекает в процессе каталитической гидрогенизации монооксида углерода до метанола:

$$CO(г.) + 2H_2(г.) \xrightarrow{Cu/Zn} CH_3OH(г.)$$

[1] Подробное описание этого открытия и его значения приводится в [*Kubas G.*, Acc. Chem. Res., **21**, 120 (1988)], а обнаружение комплексов диводорода при помощи ЯМР описано в работе [*Crabtree R. H.*, Acc. Chem. Res., **23**, 95 (1990)].

которую осуществляют в огромном масштабе во всем мире. Другим примером служит последовательность превращений

$$H_2(г.) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow [CuH]^+(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Cu(тв.) + 2H^+(aq)$$

которая важна при гидрометаллургическом восстановлении Cu^{2+} (разд. 6.1). Интермедиат $[CuH]^+$ существует лишь непродолжительное время.

Термически или фотохимически инициированные реакции между H_2 и галогенами объясняет радикальный цепной механизм. Инициирование осуществляется путем термической или фотохимической диссоциации молекул галогенов с образованием атомов, которые играют роль переносчиков радикальной цепи:

$$\text{Инициирование цепи:} \quad Br_2 \xrightarrow{\Delta \text{ или } h\nu} Br\cdot + \cdot Br$$

$$\text{Продолжение цепи:} \quad Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

Энергия активации для радикальной атаки низка, так как новая связь образуется при разрыве одной связи. Будучи однажды инициированы, реакции образования и расхода радикалов являются самоподдерживающимися, и образование HBr протекает очень быстро. Обрыв цепи происходит при рекомбинации радикалов:

$$\text{Обрыв цепи:} \quad H\cdot + \cdot H \longrightarrow H_2 \qquad Br\cdot + \cdot Br \longrightarrow Br_2$$

Реакция обрыва играет важную роль в конце реакции, когда концентрации H_2 и Br_2 низки.

Молекулярный водород активируется посредством диссоциации на поверхности металла или образования комплекса с металлом. Для взаимодействия водорода с кислородом и галогенами характерны радикальные цепные реакции.

КЛАССИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВОДОРОДА

Рис. 8.2 обобщает классификацию бинарных соединений водорода и их распределение в периодической системе. Смысл этой систематики состоит в том, чтобы подчеркнуть основные закономерности в свойствах соединений. В действительности некоторые элементы образуют с водородом соединения, которые не умещаются в жесткие рамки классификации. Далее рассмотрены три класса бинарных соединений водорода:

1. **Молекулярные соединения** — бинарные соединения элемента и водорода, существующие в виде индивидуальных, дискретных молекул.
2. **Ионные (солеобразные) гидриды** — нелетучие, не проводящие электрический ток кристаллические твердые соединения.
3. **Металлоподобные гидриды** — нестехиометрические, проводящие электрический ток твердые соединения

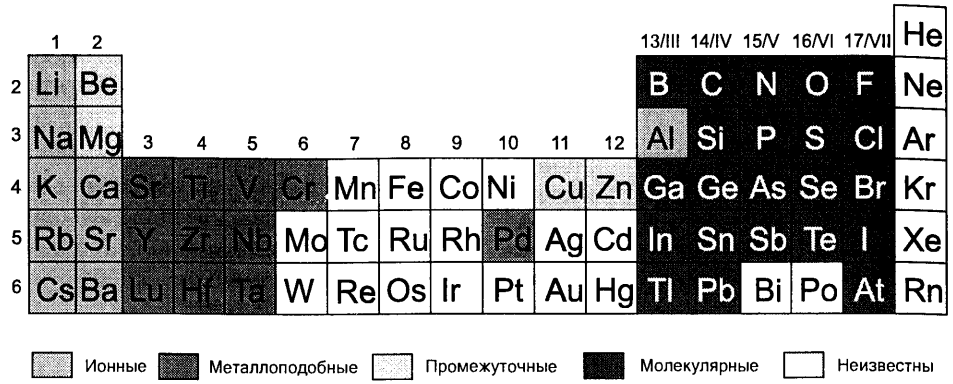


Рис. 8.2. Классификация бинарных соединений водорода с *s*-, *p*- и *d*-элементами. Хотя некоторые переходные элементы, например железо и рутений, не образуют бинарные гидриды, они образуют комплексы, содержащие в качестве лиганда гидрид-ион.

8.4. Молекулярные соединения

Молекулярные соединения водорода характерны для электроотрицательных элементов групп 13/III — 17/VII, например: B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O и HF.

а) Номенклатура и классификация

Номенклатурные названия молекулярных соединений водорода образуются из названия элемента и суффикса -ан, как фосфан PH_3. Хотя до сих пор используются такие традиционные названия, как фосфин и сероводород (H_2S, сульфан) (табл. 8.2). Тривиальные названия аммиак и вода вместо азан и оксидан используются повсеместно.

Удобно разделить молекулярные соединения водорода на три типа:

1. Соединения, в которых все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей[1)].
2. Электронодефицитные соединения, в которых слишком мало электронов, чтобы для молекулы можно было написать структуру Льюиса.
3. Электроноизбыточные соединения, в которых центральный атом содержит больше электронных пар, чем необходимо для образования связей.

Углеводороды, например метан и этан, а также силан SiH_4 и герман GeH_4 являются примерами соединений первого типа. Для всех этих молекул характерно наличие двухцентровых двухэлектронных (2c–2e)-связей, и у центрального атома отсутствуют свободные электронные пары.

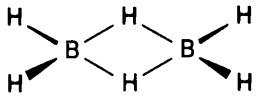
Диборан B_2H_6 (**5**) является примером электронодефицитного соединения. Структура Льюиса B_2H_6 требует по меньшей мере 14 валентных электронов, чтобы связать вместе 8 атомов, но в молекуле присутствуют лишь 12 валентных

[1)] Авторы называют такие соединения электроноточными (electron-precise), в отечественной литературе этот термин не употребляется, однако в данной книге он иногда для краткости используется. — *Прим. ред.*

Таблица 8.2. Некоторые молекулярные соединения водорода

Группа	*Формула*	*Традиционное название*	*Название по номенклатуре ИЮПАК*
13/III	B_2H_6	Диборан	Диборан(6)
14/IV	CH_4	Метан	Метан
	SiH_4	Силан	Силан
	GeH_4	Герман	Герман
	SnH_4	Станнан	Станнан
15/V	NH_3	Аммиак	Азан
	PH_3	Фосфин	Фосфан
	AsH_3	Арсин	Арсан
	SbH_3	Стибин	Стибан
16/VI	H_2O	Вода	Оксидан
	H_2S	Сероводород	Сульфан
	H_2Se	Селеноводород	Селлан
	H_2Te	Теллуроводород	Теллан
17/VII	HF	Фтористый водород	Фтороводород
	HCl	Хлористый водород	Хлороводород
	HBr	Бромистый водород	Бромоводород
	HI	Иодистый водород	Иодоводород

электронов. Простым объяснением его строения является присутствие (3c–2e)-связей B–H–B, выступающих в роли мостиков между двумя атомами B, так что два электрона связывают вместе три атома. Электронодефицитные соединения характерны для бора и алюминия.



5 B_2H_6

Электроноизбыточные соединения образуют элементы групп 15/V — 17/VII. Примерами служат аммиак NH_3 с одной свободной электронной парой на атоме азота и вода H_2O с двумя свободными электронными парами на атоме кислорода. Молекулы этого типа обычно проявляют основность по Льюису. Например, электроноизбыточное соединение триметиламин $N(CH_3)_3$ реагирует с трифторидом бора с образованием кислотно-основного комплекса Льюиса триметиламин-трифторборан $(H_3C)_3NBF_3$. Еще одна важная группа электроноизбыточных соединений — галогеноводороды HF, HCl, HBr, HI.

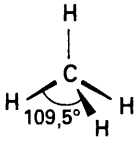
Молекулярные соединения водорода, как описано выше, подразделяют на электроноизбыточные, электронодефицитные и соединения, в которых все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей.

б) Основные свойства

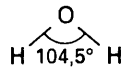
Форму молекул соединений, относящихся к первому и третьему типам, можно предсказать, пользуясь правилами модели ОЭПВО (разд. 3.3). Так, молекула CH_4 — тетраэдрическая (**6**), NH_3 — пирамида (**7**), H_2O — угловая (**8**) и HF (неизбежно) — линейная. Однако простые правила ОЭПВО не указывают на значительное изменение валентных углов при переходе от NH_3 к его более тяжелым аналогам или между H_2O и ее аналогами в группе 16/VI. Как указано в табл. 8.3, валентные углы в NH_3 и H_2O немного меньше, чем тетраэдрический угол, а для их более тяжелых аналогов валентный угол приближается к 90°.



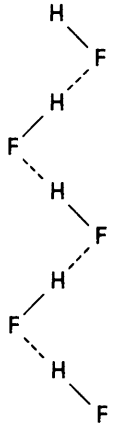
7 NH_3 (C_{3v})



6 CH_4 (T_d)



8 H_2O (C_{2v})



9 $(HF)_n$

Важным следствием одновременного присутствия в электроноизбыточных соединениях высокоэлектроотрицательных атомов (N, O и F) и свободных электронных пар является возможность образования водородных связей. **Водородная связь** построена при участии атома H и двух атомов более электроотрицательных элементов-неметаллов. Это определение включает широко известные водородные связи N–H···N и O–H···O, но под него не попадают мостиковые связи B–H–B в гидридах бора, так как бор не более электроотрицательный элемент, чем водород. Под это определение также не попадают связи W–H–W,

Таблица 8.3. Валентные углы (в градусах) для водородных соединений элементов групп 15/V и 16/VI[a)]

NH_3	106,6	H_2O	104,5
PH_3	93,8	H_2S	92,1
AsH_3	91,8	H_2Se	91
SbH_3	91,3	H_2Te	89

[a)] *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987.

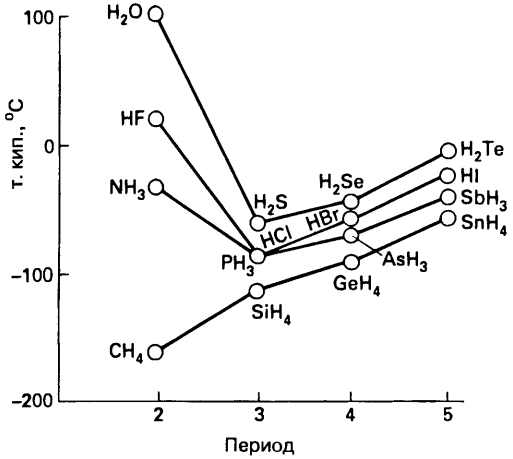


Рис. 8.3. Температуры кипения (при нормальных условиях) бинарных соединений *p*-элементов с водородом.

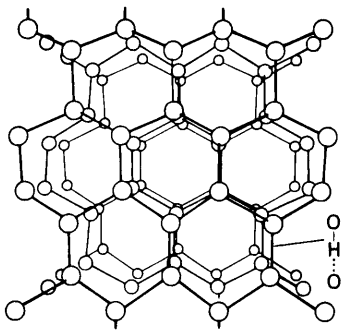


Рис. 8.4. Структура льда. Большие кружки представляют атомы O; атомы H расположены на линиях, соединяющих атомы O.

присутствующие в $[(OC)_5WHW(CO)_5]^-$, поскольку вольфрам — металл[1]. Первоначально концепция водородной связи возникла для объяснения необычно высоких относительных диэлектрических проницаемостей воды и подобных ей жидкостей[2]. Замечательным доказательством существования водородных связей служат закономерности в изменении температуры кипения, необычно высокой для воды, аммиака и фтористого водорода, молекулы которых образуют прочные водородные связи (рис. 8.3). Наиболее убедительные доказательства существования водородных связей основаны на структурных данных, к ним относятся: открытая каркасная структура льда (рис. 8.4), существование цепочек в твердом HF (**9**), которые частично сохраняются даже в парах, обнаружение дифракционными методами и спектроскопией ЯМР атомов водорода в твердых соединениях [3]. Как видно из данных по температурам кипения, H_2S, PH_3 и HCl, а также соединения водорода с более тяжелыми *p*-элементами не образуют сильные водородные связи.

Хотя водородные связи значительно слабее, чем обычные связи (табл. 8.4), их присутствие заметно влияет на свойства электроноизбыточных соединений водорода с элементами второго периода, а именно на плотность, вязкость, давление пара и кислотно-основные свойства. Водородные связи легко обнаружить по смещению в сторону меньших волновых чисел, а также уширению полос валентных колебаний E—H в инфракрасных спек-

[1] Хотя вольфрам является металлом, он по шкале Полинга более электроотрицателен, чем водород.

[2] [*Latimer W. M., Rhodebush W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1635 (1912).] После этой публикации прошло много лет, до того как было оценено значение водородной связи.

[3] *Hamilton W.C., Ibers J.A.*, Hydrogen bonding in solids. W. A. Benjamin, New York, 1968; *Emsley J.*, Chem. Soc. Rev., **9**, 91 (1990).

Таблица 8.4. Сравнение энтальпии (кДж/моль) водородных и ковалентных связей

	Водородная связь (···)		*Ковалентная связь (—)*
$HS{-}H\cdots SH_2$	7	S—H	363
$H_2N{-}H\cdots NH_3$	17	N—H	386
$HO{-}H\cdots OH_2$	22	O—H	464
$F{-}H\cdots F{-}H$	29	F—H	565
$HO{-}H\cdots Cl^-$	55	Cl—H	428
$F\cdots H\cdots F^-$	165	F—H	565

трах (рис. 8.5). Как правило, водородные связи слабые. При этом атом H не расположен посередине между двумя ядрами даже в том случае, когда имеются одинаковые тяжелые атомы. Например, ион $[ClHCl]^-$ линейный, однако атом H не расположен посередине между атомами Cl (рис. 8.6). В то же время в ионе $[FHF]^-$ присутствует сильная водородная связь и атом H расположен посередине между атомами F; расстояние F—F (2,26 Å) значительно меньше, чем удвоенный вандерваальсов радиус атома F ($2 \cdot 1{,}35$ Å).

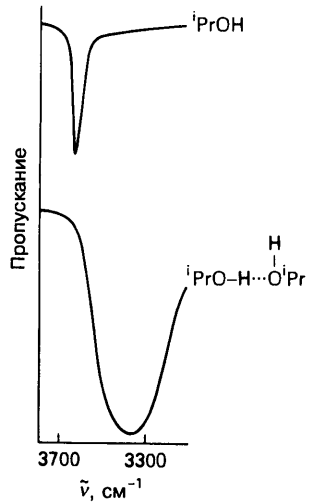


Рис. 8.5. Инфракрасный спектр 2-пропанола (изопропанола). Верхняя кривая показывает спектр неассоциированных молекул 2-пропанола в разбавленном растворе. Нижняя кривая относится к чистому спирту, ассоциированному за счет водородных связей. Ассоциация понижает частоту и уширяет полосу поглощения валентных колебаний связей O—H [*Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.*, Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press, New York, 1975].

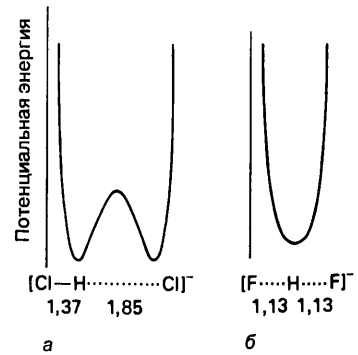


Рис. 8.6. Изменение потенциальной энергии в зависимости от положения протона между двумя атомами в водородной связи: ***а*** — потенциал с двумя минимумами характерен для слабой водородной связи; ***б*** — потенциал с одним минимумом характерен для сильной водородной связи в ионе $[FHF]^-$.

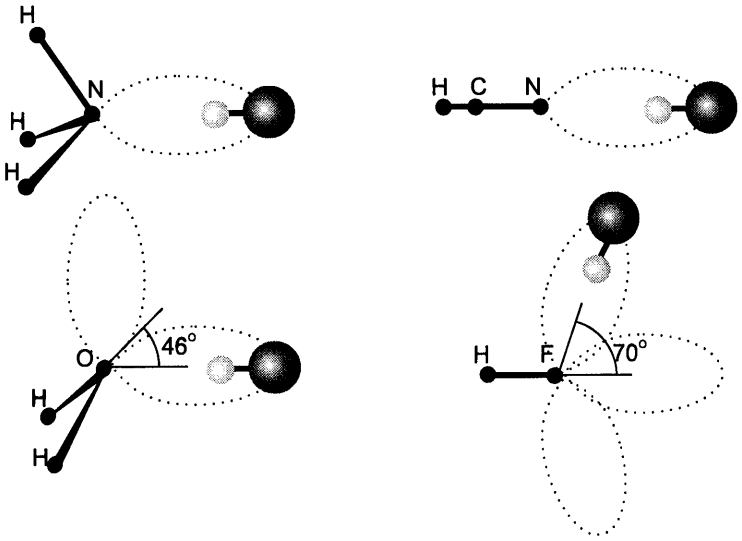


Рис. 8.7. Ориентация свободных электронных пар по модели ОЭПВО (слева) и ее сравнение со структурой комплекса с водородными связями в газовой фазе, образованного с молекулой HF (справа) [*Legon A. C., Millen D. J.*, Acc. Chem. Res., **20**, 39 (1987)].

Структура комплексов с водородными связями в газовой фазе была изучена методом микроволновой спектроскопии[1]. В первом приближении предсказанная ОЭПВО ориентация свободной пары электроноизбыточных соединений хорошо согласуется с ориентацией молекулы HF при образовании водородной связи с некоторыми молекулами (рис. 8.7). Например, HF ориентирована вдоль оси третьего порядка молекул NH_3 и PH_3. В комплексе с H_2O HF расположена вне плоскости молекулы H_2O, а в димере $(HF)_2$ одна молекула HF расположена вне оси другой молекулы HF. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов часто показывает ту же картину, например, в структуре льда и в твердом HF. Однако силы, возникающие при упаковке молекул в твердом веществе, могут существенно влиять на ориентацию относительно слабой водородной связи.

Одним из наиболее интересных проявлений водородной связи служит структура льда. Существуют семь различных модификаций льда, но только одна устойчива при низких давлениях. Обычная фаза низкого давления имеет гексагональную структуру, в которой каждый атом O характеризуется тетраэдрическим окружением из четырех других атомов кислорода. Атомы O удерживаются между собой водородными связями. Связи O–H···O и O···H–O распределены в структуре в значительной степени случайно. Возникающая структура достаточно открыта, что объясняет более низкую по сравнению с

[1] [*Legon A. C., Millen D. J.*, Acc. Chem. Res., **20**, 39 (1987)]; описаны структуры димеров с водородной связью в газовой фазе и дана простая интерпретация их электронного происхождения.

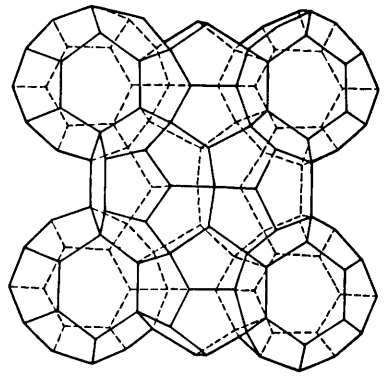


Рис. 8.8. Каркас из молекул воды в клатрате (газовом гидрате) $Cl_2 \cdot (H_2O)_{7,25}$. Каждая точка пересечения отвечает атому O, а атомы H расположены на линиях, соединяющих атомы O. Два центральных 14-гранных полиэдра на 80% заполнены молекулами Cl_2.

водой плотность льда. При плавлении льда сетка водородных связей частично разрушается.

Вода может также образовывать **клатраты**, которые построены из кристаллического каркаса молекул воды, связанных водородными связями. Внутри каркаса расположены «чужие» молекулы или ионы. Примером соединений такого типа служит клатрат состава $Cl_2 \cdot (H_2O)_{7,25}$ (рис. 8.8). Основу его структуры составляет каркас из молекул воды, образующих 14-гранные и 12-гранные полиэдры в соотношении 3 : 2. Атомы O объединены водородными связями, а молекулы Cl_2 расположены внутри 14-гранных полиэдров. Подобные клатраты (газовые гидраты) образуются при повышенных давлениях и низких температурах с Ar, Xe и CH_4, но в этих случаях полностью заняты все полиэдры. Структуры клатратов очень интересны, они иллюстрируют упорядочение, которого можно достичь при помощи водородных связей, кроме того, клатраты часто используют для моделирования способов, которыми молекулы воды группируются вокруг неполярных групп, например в белках. Клатрат, содержащий метан, встречается в недрах Земли при высоких давлениях, и, по оценкам, огромное количество природного газа содержится именно в виде таких соединений.

Некоторые ионные соединения образуют клатраты, в которых анион включен в сетку водородных связей. Этот тип клатратов особенно часто встречается в сочетании с очень сильными акцепторами водородных связей F^- и OH^-. Один из таких примеров — $N(CH_3)_4F \cdot 4H_2O$.

Соединения водорода с электроотрицательными неметаллами, содержащими хотя бы одну свободную электронную пару, часто ассоциируются посредством водородных связей; вода, лед и клатраты являются основными примерами подобной ассоциации.

8.5. Ионные гидриды

Гидриды элементов первой группы имеют структуру каменной соли, а гидриды элементов второй группы — кристаллическую структуру, подобную струк-

Таблица 8.5. Структуры гидридов элементов s-блока[a)]

Соединение	*Кристаллическая структура*
LiH, NaH, KH, RbH, CsH	Каменная соль
MgH_2	Рутил
CaH_2, SrH_2, BaH_2	Искаженный $PbCl_2$

[a)] *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 9.

туре некоторых галогенидов тяжелых металлов (табл. 8.5). На основе структурных данных (а также по химическим свойствам) соединения водорода с s-элементами, за исключением бериллия, относят к ионным гидридам. Ионный радиус H^- (по рентгеноструктурным данным) меняется от 1,26 Å в LiH до 1,54 Å в CsH. Такой широкий разброс значений ионного радиуса отражает слабую связь между однозарядным протоном и двумя окружающими его электронами. Это является причиной высокой сжимаемости H^-.

Ионные гидриды нерастворимы в обычных неводных растворителях, но хорошо растворяются в расплавах галогенидов щелочных металлов. При электролизе таких растворов в расплавах солей на аноде (где протекает окисление) образуется газообразный водород:

$$2H^-(\text{расплав}) \longrightarrow H_2(\text{г.}) + 2e^-$$

Эта реакция дает химическое доказательство существования H^-. Взаимодействие ионных гидридов с водой протекает очень бурно:

$$NaH(\text{тв.}) + H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow H_2(\text{г.}) + NaOH(aq)$$

Действительно, тонкоизмельченный гидрид натрия может самовоспламениться, если его оставить во влажном воздухе. Такие пожары трудно погасить, так как даже диоксид углерода восстанавливается при соприкосновении с горячим гидридом металла (вода, конечно, образует еще более склонный к воспламенению водород). Пожар можно загасить инертным твердым веществом, например песком. Реакция между гидридами металлов и водой используется в лаборатории для удаления следов воды из растворителей и таких инертных газов, как азот и аргон:

$$CaH_2(\text{тв.}) + 2H_2O(\text{г.}) \longrightarrow Ca(OH)_2(\text{тв.}) + 2H_2(\text{г.})$$

При этом предпочитают использовать гидрид кальция, поскольку он самый дешевый ионный гидрид и имеется в гранулированной форме, с которой легче обращаться. Большие количества воды нельзя удалить из растворителя таким путем, так как при сильноэкзотермической реакции образуется легковоспламеняющийся водород.

Отсутствие подходящих растворителей ограничивает использование ионных гидридов в качестве реагентов, однако эту проблему частично преодолевают благодаря наличию готовых суспензий тонкоизмельченного NaH в масле[1)]. Гидриды щелочных металлов являются удобными реагентами для получения других гидридов. Например, реакция с триалкилбором в диэтиловом эфире приводит к образованию гидридного комплекса, который растворим в полярных органических растворителях и, значит, является удобным восстановителем и источником гидрид-ионов:

$$NaH(\text{тв.}) + B(C_2H_5)_3(\text{sol}) \longrightarrow Na[HB(C_2H_5)_3](\text{sol})$$

где sol обозначает раствор в диэтиловом эфире.

Соединения водорода с электроположительными металлами можно рассматривать как гидриды металлов M^+H^-; они выделяют H_2 при соприкосновении с кислотами и отдают ион H^- электрофилам.

8.6. Металлоподобные гидриды

Нестехиометрические металлоподобные гидриды образуют все переходные металлы третьей, четвертой и пятой групп, а также f-элементы (рис. 8.9). Однако в шестой группе известен лишь один гидрид CrH. Неизвестны также гидриды чистых металлов седьмой, восьмой и девятой групп. Существуют сообщения о растворении водорода в железе под высоким давлением; кроме того, предполагают, что гидрид железа присутствует в значительных количествах в ядре Земли. Элементы групп 7–9 периодической системы иногда называют негидридообразующими, так как они образуют очень мало, если вообще образуют, устойчивых бинарных соединений с водородом.

Металлы десятой группы, особенно никель и платину, часто используют в качестве катализаторов гидрогенизации, на их поверхности происходит образование гидрида (разд. 17.5). Однако удивительно, что при умеренных давлениях только палладий образует устойчивую объемную фазу; ее состав PdH_x с $x < 1$. Никель образует гидриды при высоком давлении, а платина вообще их не образует. Очевидно, энтальпия связи Pt—H достаточно велика для разрыва связи H—H, но не компенсирует разрыв связи Pt—Pt, который происходил бы при образовании объемной фазы гидрида платины. Возрастание энтальпий сублимации, отражающих силу связи M—M, в ряду Pd (378 кДж/моль) < Ni (430 кДж/моль) < Pt (565 кДж/моль) согласуется с этим объяснением.

Большинство металлоподобных гидридов обладают металлической проводимостью (отсюда их название) и имеют переменный состав. Например, при 550°C область гомогенности ZrH_x простирается от $ZrH_{1,30}$ до $ZrH_{1,75}$. Этот гидрид имеет структуру флюорита (рис. 2.13) с переменным числом незанятых анионных позиций. Переменный состав и металлическую проводимость этих гидридов можно объяснить на основе модели зонной структуры, в которой зона проводимости заполняется электронами, поступающими от атомов H.

[1)] Более тонкоизмельченные и реакционноспособные гидриды щелочных металлов можно приготовить из алкилов металлов и водорода [*Klusener P. A. A., Brandsma L., Verkruijsse H. D., von Ragué Schleyer P., Friedl T., Pi R.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **25**, 465 (1986)].

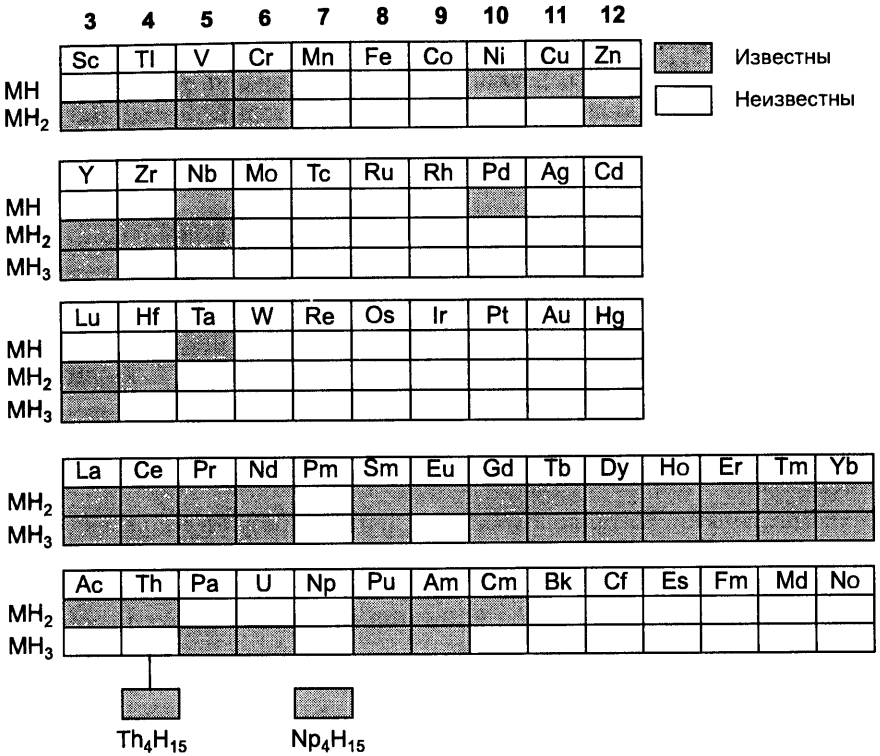


Рис. 8.9. Гидриды, образуемые элементами *d*- и *f*-блоков. Формулы отражают предельные составы для данного структурного типа. Во многих случаях предельные составы не достигаются. Например, состав с $x = 1$ для PdH_x недостижим. [*Libowitz G. G.*, Solid State Chemistry of the binary metal hydrides. Benjamin, 1965.]

В этой модели атомы H наряду с атомами металла занимают фиксированные позиции в электронном газе. Электропроводность металлоподобных гидридов обычно меняется в зависимости от содержания водорода. Это изменение коррелирует со степенью заполнения зоны проводимости при изменении содержания водорода. Так, CeH_{2-x} обладает металлической проводимостью, тогда как CeH_3 (который имеет заполненную зону проводимости) — изолятор.

Замечательным свойством металлоподобных гидридов является высокая подвижность водорода при умеренных температурах. Эта подвижность используется для получения сверхчистого H_2 с помощью его диффузии через трубку, сделанную из сплава палладия и серебра (рис. 8.10). Высокая подвижность содержащегося в них водорода и переменный состав делают металлоподобные гидриды потенциальными материалами для хранения водорода. Так, интерметаллическое соединение $LaNi_5$ образует гидридную фазу предельного состава $LaNi_5H_6$. При таком составе плотность водорода в соединении выше, чем в жидком H_2. В настоящее время доступна для хранения водорода под низким

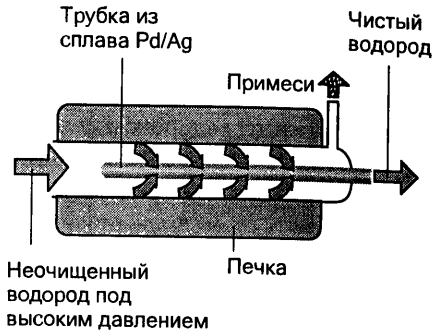


Рис. 8.10. Схема прибора для очистки водорода. Из-за разницы давлений и высокой подвижности атомов H в палладии водород диффундирует в виде атомарного H через трубку, сделанную из сплава палладия и серебра, а примеси не диффундируют.

давлением менее дорогая фаза состава $FeTiH_x$ ($x < 1{,}95$), она была испытана в качестве источника энергии на летательных аппаратах.

Устойчивые бинарные гидриды металлов с седьмой по девятую группу неизвестны. Металлоподобные гидриды имеют металлическую проводимость, и во многих гидридах водород очень подвижен.

Пример 8.1. ***Взаимосвязь между классификацией и свойствами соединений водорода.*** Классифицируйте соединения PH_3, CsH, B_2H_6 и обсудите их возможные физические свойства. Для молекулярных соединений укажите, к какому из перечисленных выше трех типов они относятся.

Ответ. CsH является соединением элемента первой группы и, таким образом, можно ожидать, что он относится к ионным гидридам, типичным для металлов *s*-блока. Он является изолятором и имеет структуру каменной соли. Как и другие соединения водорода с *p*-элементами, PH_3 и B_2H_6 являются молекулярными гидридами с низкой молярной массой и высокой летучестью. Они являются газами при нормальных условиях. Структура Льюиса указывает, что PH_3 имеет свободную пару электронов на атоме фосфора и, следовательно, относится к электроноизбыточным соединениям. Как отмечалось в тексте (см. также разд. 3.12), диборан является электронодефицитным соединением.

Вопрос 8.1. Напишите и уравняйте следующие реакции, если взаимодействие возможно: а) $Ca + H_2$; б) $NH_3 + BF_3$; в) $LiOH + H_2$.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВОДОРОДА

Многие химические свойства соединений водорода можно объяснить, обращая внимание на закономерности в изменении их термодинамической устойчивости и полярности (в частности, каков частичный заряд на атоме водорода: $H^{\delta+}$ или $H^{\delta-}$). Кроме того, основную роль в газофазных реакциях водорода с кислородом и галогенами играют менее предсказуемые, но важные радикальные цепные реакции.

8.7. Синтез и устойчивость

Отрицательная энергия Гиббса образования водородного соединения подсказывает, что предпочтительным способом его получения может быть прямая реакция между водородом и элементом. Если соединение термодинамически неустойчиво по отношению к элементам, часто можно найти непрямой путь его получения из других соединений, однако каждая стадия этого непрямого пути должна быть термодинамически благоприятна. Цель этого раздела состоит в том, чтобы показать основные принципы, которыми нужно руководствоваться для предсказания того, какая из реакций наиболее вероятна с термодинамической точки зрения.

а) Термодинамические аспекты

Стандартные энергии Гиббса образования водородных соединений *s*- и *p*-элементов выявляют периодическую зависимость их устойчивости (табл. 8.6). Для всех гидридов *s*-элементов, возможно, за исключением BeH_2, для которого отсутствуют достоверные данные, $\Delta_f G^\circ < 0$, значит, при комнатной температуре они термодинамически устойчивы по отношению к исходным элементам. В *p*-блоке картина иная. В группе 13/III устойчив только AlH_3. Во всех остальных группах *p*-блока для водородных соединений самых легких элементов (CH_4, NH_3, H_2O и HF) $\Delta_f G < 0$, а при движении вниз по группе устойчивость водородных соединений уменьшается, что отражает снижение прочности связи E–H соответствующих *p*-элементов (рис. 8.11). Слабые связи, образуемые тяжелыми элементами, часто объясняют плохим перекрыванием между компактной 1*s*-орбиталью атома H и более диффузными *s*- и *p*-орбиталями тяжелого атома. Водородные соединения, содержащие тяжелые элементы, становятся более устойчивыми при переходе от группы 14/IV к галогенам. Например, для SnH_4 $\Delta_f G^\circ$ значительно больше нуля, тогда как для HI соответствующая величина близка к нулю.

Таблица 8.6. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль) бинарных водородных соединений *s*- и *p*-элементов

	Группа						
	1	*2*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*
Период	*I*	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*
2	LiH(тв.) −68,4	BeH_2(тв.) (+20)	B_2H_6(г.) +86,7	CH_4(г.) −50,7	NH_3(г.) −16,5	H_2O(ж.) −237,1	HF(г.) −273,2
3	NaH(тв.) −33,5	MgH_2(тв.) −35,9	AlH_3(тв.) (−1)	SiH_4(г.) +56,9	PH_3(г.) +13,4	H_2S(г.) −33,6	HCl(г.) −95,3
4	KH(тв.) (−36)	CaH_2(тв.) −147,2	Ga_2H_6(тв.) > 0	GeH_4(г.) +113,4	AsH_3(г.) +68,9	H_2Se(г.) +15,9	HBr(г.) −53,5
5	RbH(тв.) (−30)	SrH_2(тв.) (−141)		SnH_4(г.) +188,3	SbH_3(г.) +147,8	H_2Te(г.) > 0	HI(г.) +1,7
6	CsH(тв.) (−32)	BaH_2(тв.) (−140)					

Данные из [J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Supplement 2 (1982)]. Величины в скобках рассчитаны из данных по $\Delta_f H^\circ$, взятых из того же источника, а энтропийные вклады оценены методом, приведенным в [*Latimer W. M.*, Oxidation potentials. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952, p. 359].

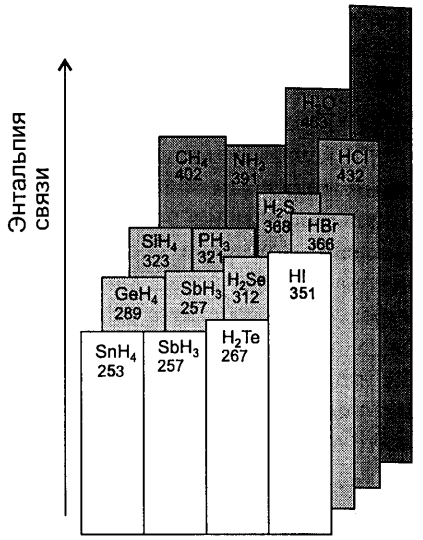


Рис. 8.11. Средние энтальпии связи (кДж/моль) при 298 K.

Образование соединений между H_2 и металлами первой и второй групп, за исключением Be, термодинамически благоприятно. При движении вниз по группе *p*-элементов прочность связи элемент–водород снижается и гидриды тяжелых элементов становятся термодинамически неустойчивыми.

б) Синтез

Существуют три стандартных пути получения бинарных соединений водорода:

1. Прямой синтез из элементов:

$$2E + H_2(г.) \longrightarrow 2EH$$

2. Протонирование основания Брёнстеда:

$$E^- + H_2O(ж.) \longrightarrow EH + OH^-$$

3. Реакция обмена галогенид- или псевдогалогенид-иона на гидрид-ион[1)]:

$$E^+H^- + EX \longrightarrow E^+X^- + EH$$

[1)] Псевдогалогенид-ион — двухатомный или многоатомный ион, который по своим химическим свойствам напоминает галогенид-ион. К псевдогалогенид-ионам относят SCN^- и CH_3O^-; см. разд. 12.3.

В этих уравнениях символ E может также обозначать элемент в более высокой степени окисления с соответствующим изменением формул и стехиометрических коэффициентов.

Примером прямого синтеза служит реакция H_2 с элементом. Этот метод используется для промышленного получения соединений с отрицательными энергиями образования Гиббса, включая NH_3 и гидриды лития, натрия и кальция. Однако в некоторых случаях необходимы особые условия (высокие давление и температура, катализатор), чтобы преодолеть неблагоприятные кинетические факторы. Так, реакцию с литием проводят при высокой температуре: она способствует плавлению металла и, значит, помогает разрушить слой гидрида на поверхности металла, который в противном случае пассивировал бы его. Для преодоления этого неудобства часто используют альтернативные методы синтеза, которые также пригодны для получения соединений с положительной энергией образования Гиббса.

Примером протонирования основания Брёнстеда (например, нитрид-иона) служит реакция

$$Li_3N(тв.) + 3H_2O(ж.) \longrightarrow 3LiOH(aq) + NH_3(г.)$$

Нитрид лития слишком дорог, чтобы реакция стала промышленным методом синтеза NH_3, но она очень удобна в лабораторных условиях для получения ND_3. Успех реакции зависит от того, является ли донор протонов более сильным, чем кислота, сопряженная с основанием N^{3-} (в данном случае NH_3). Вода является достаточно сильной кислотой, чтобы протонировать очень сильное основание N^{3-}, но для протонирования слабого основания Cl^- необходима более сильная кислота, например H_2SO_4:

$$NaCl(тв.) + H_2SO_4(ж.) \longrightarrow NaHSO_4(тв.) + HCl(г.)$$

Следующий пример относится к реакциям обмена:

$$LiAlH_4 + SiCl_4 \longrightarrow LiAlCl_4 + SiH_4$$

Эта реакция включает (по крайней мере формально) обмен ионов Cl^- на ионы H^- в координационной сфере атома Si. Гидриды более электроположительных элементов (LiH, NaH и $[AlH_4]^-$) — наиболее активные источники ионов H^-. Очень часто в качестве источников ионов H^- используют ионы $[AlH_4]^-$ и $[BH_4]^-$ в виде солей $LiAlH_4$ (тетрагидридоалюминат лития) и $NaBH_4$ (тетрагидридоборат натрия), которые растворимы в простых эфирах (например, $CH_3OC_2H_4OCH_3$), сольватирующих ион щелочного металла. Среди таких анионных комплексов $[AlH_4]^-$ наиболее сильный донор гидрид-ионов.

Основные пути синтеза соединений водорода включают прямую реакцию H_2 с элементом, протонирование анионов неметаллов и реакцию обмена между источником гидрид-ионов и галогенидами или псевдогалогенидами.

8.8. Механизмы реакций с участием соединений водорода

Три типа реакций могут привести к разрыву связи E–H:

1. Гетеролитический разрыв связи с переносом гидрид-иона:

$$E{-}H \longrightarrow E^+ + :H^-$$

2. Гомолитический разрыв связи:

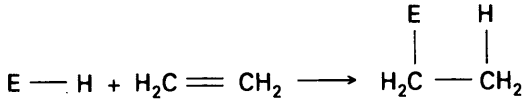
$$E{-}H \longrightarrow E\cdot + H\cdot$$

3. Гетеролитический разрыв связи с переносом протона:

$$E{-}H \longrightarrow :E^- + H^+$$

При реакции, протекающей в растворе, образование ионов H^+ или H^- маловероятно. Перенос иона происходит посредством образования комплекса, содержащего водородный мостик.

Для того чтобы установить, какой из этих трех механизмов осуществляется на практике, необходимо проводить специальные эксперименты. Например, реализация любого из них может привести к присоединению EH по двойной связи:



Однако существуют некоторые закономерности, которые помогают хотя бы предположить, какой из механизмов вероятнее всего осуществляется.

а) Гетеролитический разрыв связи с переносом гидрид-иона

Гидриды, склонные к гетеролитическому разрыву связи первого типа, бурно реагируют с кислотами Брёнстеда, отдавая ион H^- и образуя H_2:

$$NaH(тв.) + H_2O(ж.) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(г.)$$

Многие гидриды взаимодействуют со слабым донором протонов (например, водой), в то же время другие реагируют лишь с сильным донором протонов (например, герман GeH_4). Склонность к гетеролитическому разрыву связи с переносом иона H^- наиболее ярко проявляется у гидридов электроположительных элементов левой части периодической системы (*s*-элементов) и быстро уменьшается после группы 13/III. Ионные гидриды элементов первой и второй групп бурно реагируют с водой или спиртами. Кроме того, они являются источником гидрид-ионов во многих важных для синтеза реакциях.

1. Реакция обмена с галогенидами. Например, взаимодействие тонкоизмельченного гидрида лития с тетрахлоридом кремния в сухом эфире (sol):

$$4LiH(тв.) + SiCl_4(sol) \longrightarrow 4LiCl(тв.) + SiH_4(г.)$$

2. Присоединение к кислоте Льюиса:

$$LiH(тв.) + B(CH_3)_3(г.) \longrightarrow Li[BH(CH_3)_3](sol)$$

3. Реакция с протонсодержащим соединением с образованием H_2:

$$NaH(тв.) + CH_3OH(ж.) \longrightarrow NaOCH_3(тв.) + H_2(г.)$$

Следует отметить, что в реакции принимает участие «кислый» атом водорода OH-группы, а не водород, связанный с атомом углерода.

Распространены также и комбинации этих реакций. Например, следующую реакцию можно рассматривать как реакцию обмена, в результате которой образуется B_2H_6. Затем диборан присоединяет два иона H^- с образованием BH_4^-:

$$4LiH(тв.) + BF_3(sol) \longrightarrow Li[BH_4](sol) + 3LiF(тв.)$$

Гидриды активных металлов, например LiH, бурно реагируют с протонсодержащими соединениями, включая такие относительно слабые источники протонов, как вода и спирты, с образованием H_2 и соли. Они также могут замещать галогенид-ионы с образованием анионного гидридного комплекса.

б) Гомолитический разрыв связи

Гомолитический разрыв связи легко протекает в случае соединений водорода с некоторыми *p*-элементами. Этот механизм особенно характерен для соединений тяжелых *p*-элементов. Например, использование инициатора радикальной реакции сильно облегчает реакцию триалкилстаннанов R_3SnH с галогеналканами R–X за счет образования радикалов $R_3Sn\cdot$:

$$R_3SnH + R'X \longrightarrow R'H + R_3SnX$$

В группе склонность к радикальным реакциям возрастает при переходе к тяжелым элементам. Соединения со связями Sn–H в целом более склонны к радикальным реакциям, чем со связями Si–H. Легкость гомолитического разрыва связи E–H коррелирует с уменьшением прочности связи E–H вниз по группе.

По реакционной способности при взаимодействии с триалкилстаннанами галогеналканы располагаются в следующий ряд:

$$RF < RCl < RBr < RI$$

Так, фторалканы не реагируют с R_3SnH, хлоралканы требуют нагревания, фотолиза или химических инициаторов радикальной реакции, бромалканы и иодалканы реагируют самопроизвольно при комнатной температуре. Этот порядок указывает на то, что на стадии инициирования происходит отрыв атома галогена.

Гомолитический разрыв связи E–H с образованием радикала $E\cdot$ и H_2 легче осуществляется в случае гидридов тяжелых *p*-элементов.

в) Гетеролитический разрыв связи с переносом протона

Соединения, реагирующие с выделением протона, являются кислотами Брёнстеда. Ранее было показано, что сила кислот Брёнстеда возрастает слева направо вдоль периода в *p*-блоке, а также вниз по группе. Ярким примером этой закономерности служит возрастание кислотности от CH_4 до HF.

Водород, связанный с электроотрицательным элементом, проявляет кислотный характер, и соединение является типичной кислотой Брёнстеда.

Пример 8.2. ***Использование соединений водорода в синтезе.***
Предложите процедуру синтеза тетраэтоксиалюмината лития из $Li[AlH_4]$. Остальные реагенты и растворитель по вашему выбору.

Ответ. Реакция этанола (соединения со слабыми кислотными свойствами) с тетрагидридоалюминатом лития должна привести к образованию требуемого алкоксида и водорода. Реакцию можно провести при растворении $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (sol) с последующим добавлением по каплям этанола:

$$LiAlH_4(sol) + 4C_2H_5OH(ж.) \longrightarrow Li[Al(OEt)_4](sol) + 4H_2(г.)$$

Такие реакции следует осторожно проводить в потоке инертного газа (N_2 или Ar), чтобы разбавлять загорающийся со взрывом H_2.

Вопрос 8.2. Предложите метод получения триэтилметилстаннана из триэтилстаннана и реагента по вашему выбору.

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ БОРА

Бораны, бинарные соединения водорода и бора, были впервые выделены в чистом виде немецким химиком Альфредом Штоком. Все гидриды бора при горении окрашивают пламя в характерный зеленый цвет, а некоторые из них при контакте с воздухом воспламеняются со взрывом. Как уже было показано, простейший член этого ряда, диборан (B_2H_6), является электронодефицитным соединением, и его структуру можно описать с помощью (2c–2e)- и (3c–2e)-связей (разд. 3.12).

8.9. Диборан

В этом разделе рассмотрены некоторые химические свойства диборана, чтобы сравнить его с другими молекулярными соединениями водорода. Структура, связи и реакции высших гидридов бора описаны в гл. 10.

а) Синтез

Как видно из табл. 8.6, при 25°C для диборана $\Delta_f G^\circ > 0$, так что его прямой синтез из элементов невозможен. Способ, который использовал Шток для получения гидридов бора, заключался в протолизе борида магния.

Впоследствии этот метод был вытеснен другими, дающими более высокие выходы конкретных соединений. Так, простейший устойчивый гидрид бора, диборан B_2H_6, можно в лабораторных условиях получить реакцией обмена между галогенидом бора и $LiAlH_4$ или $LiBH_4$ в эфире:

$$3LiEH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiEF_4 \qquad (E = B, Al)$$

$LiBH_4$ и $LiAlH_4$, как и LiH, являются хорошими источниками ионов H^-, но обычно отдают предпочтение гидридным комплексам, поскольку они растворимы в эфирах. Синтез проводится в отсутствие воздуха (обычно в вакуумной системе, так как диборан воспламеняется при соприкосновении с воздухом; см. дополнение 8.1). Диборан медленно разлагается при комнатной температуре, образуя высшие гидриды бора, а также нелетучее нерастворимое твердое вещество желтого цвета, похожее на смолу.

Шток получил шесть различных гидридов бора[1]. В зависимости от соотношения между бором и водородом их можно разделить на два класса. Бораны, принадлежащие к одному классу, имеют общую формулу B_nH_{n+4}. К другому классу относят менее устойчивые бораны общей формулы B_nH_{n+6} с бóльшим содержанием водорода. Примерами служат пентаборан(11) B_5H_{11}, тетраборан(10) B_4H_{10} и пентаборан(9) B_5H_9. Необходимо обратить внимание на номенклатуру боранов, в соответствии с которой число атомов B указывается в префиксе, а число атомов H — в скобках. Так, номенклатурное название диборана — диборан(6), однако, поскольку диборан(8) не существует, то почти всегда используется простейшее название «диборан».

Все дибораны — бесцветные диамагнитные вещества. Их агрегатное состояние меняется от газов (гидриды B_2 и B_4) и летучих жидкостей (гидриды B_5 и B_6) до возгоняемого твердого вещества $B_{10}H_{14}$.

Диборан можно получить реакцией обмена между галогенидом бора, например BF_3, и источником гидрид-ионов, например $LiAlH_4$; многие высшие бораны можно получить частичным пиролизом диборана.

Дополнение 8.1. *Химические вакуумные системы*

Использование химических вакуумных систем позволяет работать с газами или летучими жидкостями без их соприкосновения с воздухом. Они предоставляют широкие возможности для получения и изучения чувствительных к присутствию воздуха веществ.

В системе, показанной на рис. Д8.1, вакуум создается при помощи вакуумного насоса. Когда система вакуумирована, легко конденсирующиеся газы можно перемещать из одной части аппарата в другую путем низкотемпературной конденсации. Например, газ из колбы справа на рисунке можно сконденсировать на твердом реагенте в реакционном сосуде в левой части рисунка.

[1] У Штока было хорошее, но неполное доказательство существования седьмого гидрида, B_6H_{12}, который (наряду со многими другими гидридами бора) был охарактеризован только после его смерти. В 1933 г. в очень интересном обзоре своих исследований он описал вакуумное оборудование для работы с этими чрезвычайно чувствительными к воздуху веществами. См. [Hydrides of boron and silicon. Cornell University Press, Ithaca, 1957].

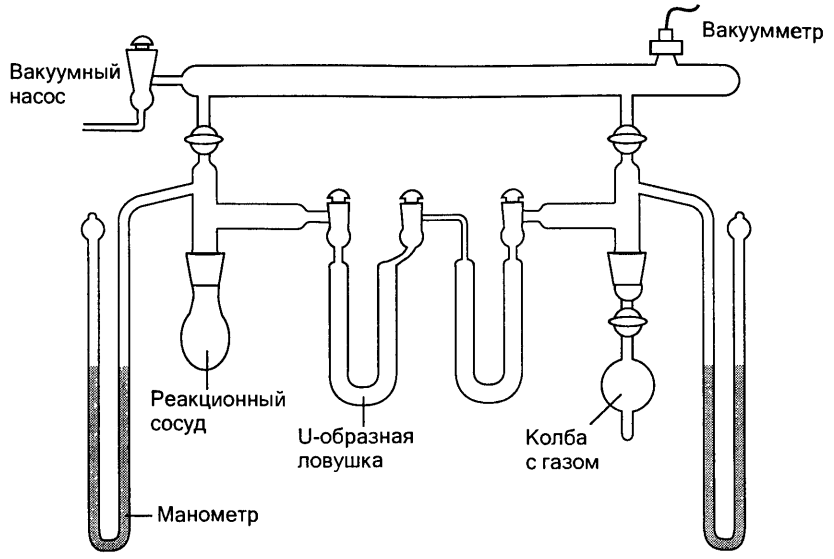


Рис. Д8.1. Простая химическая вакуумная система, используемая для получения, изучения и количественных измерений конденсируемых газов, в частности газов, чувствительных к воздуху и влаге.

Продукты с различной летучестью можно разделить, пропуская их пары через U-образные ловушки. Первая ловушка в ряду выдерживается при высокой температуре (например, при температуре −78°C, которая поддерживается с помощью бани со смесью диоксид углерода/ацетон), чтобы уловить наименее летучий компонент; следующая ловушка может находиться при температуре −196°C, поддерживаемой при помощи сосуда Дьюара с жидким азотом; неконденсируемые газы, как H_2, можно откачать при помощи насоса.

Помимо того что вакуумная система позволяет исключить присутствие воздуха и облегчает манипуляции с парами соединений, она также представляет собой закрытую систему, в которой можно измерить количество газообразного продукта или реагента. Например, газом из колбы можно заполнить манометр и измерить давление газа. Если перед этим система была откалибрована, то, используя газовые законы, можно вычислить количество газа. Природу и чистоту вещества в вакуумной системе можно определить, измеряя давление пара при одной или нескольких фиксированных температурах и сравнивая полученные величины с табличными данными. К вакуумной системе можно подсоединить и заполнить веществом ячейки, позволяющие проводить ЯМР, ИК и другие спектроскопические измерения.

Подобные стеклянные вакуумные системы широко используются для изучения летучих соединений водорода, металлорганических соединений и галогенидов. Поскольку элементарный фтор, а также активные фториды корродируют стекло, то с ними обычно работают в вакуумных системах, сделанных из никелевых трубок с металлической арматурой вместо запорных кранов и электронными датчиками давления вместо показанных здесь ртутных манометров.

Рекомендуемая литература

Angelici R. J., Synthesis and techniques in inorganic chemistry. Saunders, Philadelphia, 1977.

Errington R. J., Advanced practical inorganic and metal organic chemistry. Chapman & Hall, London, 1997.

Shriver D. F., Drezdzon M. A., The manipulation of air-sensitive compounds. Wiley, New York, 1986.

б) Окисление

Все гидриды бора горючи, некоторые из наиболее легких, включая диборан, самопроизвольно реагируют с воздухом. Реакция, как правило, протекает со взрывом, сопровождающимся зелеными вспышками (эмиссия интермедиата реакции окисления BO в возбужденном состоянии). Конечным продуктом реакции является гидратированный оксид:

$$B_2H_6(г.) + 3O_2(г.) \longrightarrow 2B(OH)_3(тв.)$$

Окисление воздухом довольно типично для гидридов *p*-элементов. Только HF и H_2O не горят на воздухе; некоторые (включая B_2H_6) спонтанно воспламеняются, как только вступают в контакт с воздухом.

Легкие бораны легко гидролизуются водой:

$$B_2H_6(г.) + 6H_2O(ж.) \longrightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2(г.)$$

Как описано ниже, BH_3 — кислота Льюиса, и механизм реакции его гидролиза включает координацию воды, выступающей в роли основания Льюиса. Молекулярный водород образуется при сочетании атома H с частичным положительным зарядом (рядом с атомом O) и атома H с частичным отрицательным зарядом (рядом с атомом B).

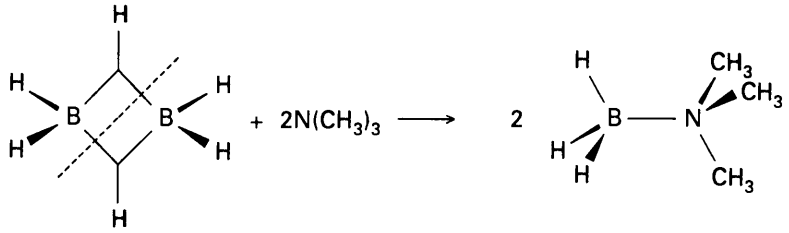
Все гидриды бора горючи, иногда взрывчаты, многие их них чувствительны к гидролизу.

в) Кислотность по Льюису

В соответствии с механизмом гидролиза диборан и многие другие легкие гидриды бора играют роль кислот Льюиса. При реакции с основаниями Льюиса их молекулы расщепляются. Известны два различных способа расщепления, а именно симметричное расщепление и несимметричное расщепление.

При **симметричном расщеплении** B_2H_6 разбивается на два фрагмента BH_3, каждый из которых образует комплекс с основанием Льюиса[1]:

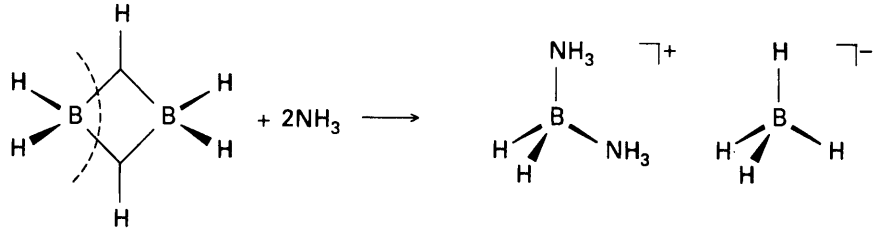
[1] Там, где это возможно, используется символ  для обозначения (3c–2e)-связи. В отличие от представления структур органических молекул в виде линий в точке пересечения трех черточек не существует атома. В больших структурах, где этот символ загромождал бы диаграмму, просто центральный атом H соединяется линиями с его соседями, как в  .



Существует множество комплексов такого типа. Они представляют интерес из-за того, что изоэлектронны углеводородам. Например, продукт указанной выше реакции изоэлектронен с 2,2-диметилпропаном (неопентаном, $C(CH_3)_4$). Закономерности в изменении устойчивости показывают, что BH_3 — мягкая кислота Льюиса. Иллюстрацией служит реакция, в которой группа BH_3 переходит к мягкому донорному атому S, а жесткая кислота Льюиса BF_3 присоединяется к жесткому донорному атому N:

$$H_3BN(CH_3)_3 + F_3BS(CH_3)_2 \longrightarrow H_3BS(CH_3)_2 + F_3BN(CH_3)_3$$

Прямое взаимодействие диборана с аммиаком приводит к **несимметричному расщеплению** молекулы диборана и образованию ионного продукта:



Несимметричное расщепление такого типа обычно происходит в том случае, когда диборан и некоторые другие гидриды бора реагируют при низких температурах с сильным, стерически незатрудненным основанием. Стерическое отталкивание таково, что только два небольших лиганда могут атаковать один атом B в ходе реакции.

Объемные и мягкие основания Льюиса (L) расщепляют диборан симметрично, образуя H_3BL; компактные и жесткие основания Льюиса расщепляют водородные мостики несимметрично, давая $[H_2BL_2][BH_4]$. Хотя диборан и реагирует со многими жесткими основаниями Льюиса, его лучше рассматривать как мягкую кислоту Льюиса.

г) Гидроборирование

Важную роль в синтетической химии играет реакция **гидроборирования**, т. е. присоединения H–B по кратной связи:

$$H_3B{-}OR_2 + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2BH_2 + R_2O$$

С точки зрения химика-органика, связь C–B в продукте гидроборирования является промежуточной стадией при стереоспецифическом образовании связей

C–H или C–OH, в которые ее можно превратить. С точки зрения химика-неорганика, реакция дает удобный способ получения широкого ряда органоборанов. Реакция гидроборирования принадлежит к классу реакций, в которых E–H присоединяется по кратной связи. Еще одним важным примером служит реакция гидросилилирования (разд. 8.12,б). Движущая сила таких реакций кроется в большей прочности связи C–H по сравнению с прочностью связей B–H и Si–H.

||| При гидроборировании образуются органобораны, которые важны в синтетической органической химии.

8.10. Тетрагидридоборат-ион

Диборан реагирует с гидридами щелочных металлов с образованием солей, содержащих тетрагидридоборат-ионы:

$$B_2H_6 + 2LiH \longrightarrow 2LiBH_4$$

Из-за чувствительности диборана и LiH к воде и кислороду синтез необходимо проводить в отсутствие воздуха и в безводном растворителе, например в полиэфире с короткими цепями $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$. Эту реакцию можно рассматривать в качестве еще одного примера льюисовской кислотности BH_3 по отношению к сильному основанию Льюиса H^-. Ион BH_4^- изоэлектронен CH_4 и NH_4^+, однако химические свойства существенно меняются в зависимости от электроотрицательности центрального атома. Так, ион BH_4^-, вступая в реакции, отдает ионы H^-, тогда как ион NH_4^+ подвергается депротонированию; CH_4 в водном растворе не является ни кислотой, ни основанием.

Тетрагидридобораты щелочных металлов — очень удобные реагенты как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Они часто используются в качестве мягкого источника ионов H^-, как восстановители общего типа и в качестве исходных веществ для получения многих соединений бора с водородом. Как правило, эти реакции проводят в полярных безводных растворителях. Одним из примеров служит упомянутое ранее получение диборана по схеме

$$3LiEH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiEF_4 \qquad (E = B, Al)$$

Хотя BH_4^- термодинамически неустойчив по отношению к гидролизу, реакция при высоких значениях pH идет очень медленно, и некоторые методы синтеза с участием BH_4^- были разработаны для водной среды. Например, германа можно получить растворением GeO_2 и KBH_4 в водном растворе гидроксида калия с последующим подкислением раствора[1]:

$$HGeO_3^-(aq) + BH_4^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow GeH_4(г.) + B(OH)_3(aq)$$

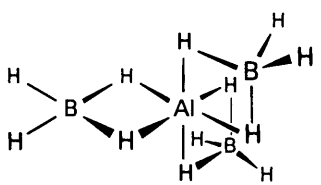
Водный раствор, содержащий ионы BH_4^-, может также служить простым восстановителем. Например, он восстанавливает акваионы Ni^{2+} или Cu^{2+} до металлов или боридов металлов. Тетрагидридоборат-ионы можно использовать

[1] Подробно методика описана в [*Jolly W. L.*, The synthesis and characterization of inorganic substances. Waveland Press, Prospect Heights, IL, 1991, p. 496].

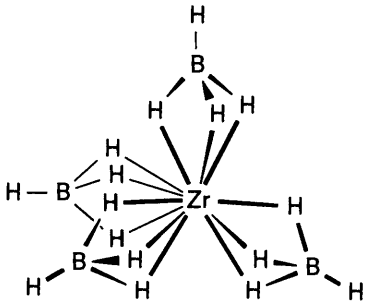
для введения гидридных лигандов по реакции обмена в неводном растворителе в галогенидные комплексы 4*d*- и 5*d*-металлов, содержащие стабилизирующие лиганды типа фосфинов:

$$RuCl_2(PPh_3)_3 + NaBH_4 + PPh_3 \xrightarrow{\text{бензол/этанол}} RuH_2(PPh)_4 + \text{другие продукты}$$

Вероятно, многие подобные реакции обмена протекают через стадию образования переходного комплекса с BH_4^-. В действительности, известно много борогидридных комплексов, особенно с высокоэлектроположительными металлами, среди них $Al(BH_4)_3$ (**10**), содержащий двойной гидридный мостик, как у диборана, и $Zr(BH_4)_4$ (**11**), в котором присутствуют тройные гидридные мостики. Из этих примеров видно, что многие соединения можно описать с помощью (3c–2e)-связей.



10 $[Al(BH_4)_3]$



11 $[Zr(BH_4)_4]$

||| Тетрагидридоборат-ион является удобным промежуточным соединением для получения гидридных комплексов металлов и аддуктов борана с общей формулой H_3BL.

Пример 8.3. ***Предсказание продуктов реакций с участием борогидридов.*** При помощи уравнения химической реакции укажите продукты взаимодействия равных количеств $[HN(CH_3)_3]Cl$ и $LiBH_4$ в тетрагидрофуране (ТГФ).

Ответ. Взаимодействие иона BH_4^- с ионом $[HN(CH_3)_3]^+$ приводит к выделению водорода и образованию триметиламина и BH_3. В отсутствие других оснований Льюиса BH_3 координировался бы с ТГФ; однако по первой реакции образуется более сильное основание Льюиса — триметиламин, так что суммарная реакция следующая:

$$[HN(CH_3)_3]Cl + LiBH_4 \longrightarrow H_2 + H_3BN(CH_3)_3 + LiCl$$

Атом бора в продукте $H_3BN(CH_3)_3$ имеет КЧ 4 и тетраэдрическое окружение.

Вопрос 8.3. Напишите уравнение реакции $LiBH_4$ с пропеном в соотношении 1 : 1 в эфирном растворителе, а также уравнение реакции $LiBH_4$ с хлоридом аммония в ТГФ в том же соотношении.

8.11. Гидриды алюминия и галлия

Гидриды индия и таллия очень неустойчивы. Чистый Ga_2H_6 был получен лишь недавно[1], но его производные уже были известны ранее. Для алюминия известно меньше гидридов, чем для бора. Реакции обмена галогенидов алюминия и галлия с LiH приводят к образованию тетрагидридоалюмината лития $LiAlH_4$ или его аналога, тетрагидридогаллата лития $LiGaH_4$:

$$4LiH + ECl_3 \xrightarrow{\text{эфир}} LiEH_4 + 3LiCl \quad (E = Al, Ga)$$

В зависимости от условий прямая реакция между литием, алюминием и водородом приводит к образованию или $LiAlH_4$, или Li_3AlH_6. Следует отметить их формальное сходство с галогенидными комплексами $[AlCl_4]^-$ и $[AlF_6]^{3-}$.

Ионы $[AlH_4]^-$ и $[GaH_4]^-$ тетраэдрические, они значительно более активны в качестве источников гидрид-ионов, чем $[BH_4]^-$. Последнее свойство коррелирует с более высокой электроотрицательностью бора по сравнению с алюминием и галлием. Они также являются намного более сильными восстановителями; $LiAlH_4$ доступен в готовом виде и широко используется как сильный источник гидрид-ионов, например, в реакциях обмена с галогенидами многих неметаллов, а также как восстановитель. Так, реакция тетрагидридоалюмината лития с тетрахлоридом кремния в растворе тетрагидридофурана (sol) приводит к образованию силана[2]:

$$LiAlH_4(sol) + SiCl_4(sol) \longrightarrow LiAlCl_4(sol) + SiH_4(г.)$$

Общее правило для этого важного типа реакций следующее: ион H^- *переходит от элемента с более низкой электроотрицательностью* (Al в данном примере) *к элементу с большей электроотрицательностью* (Si в данном примере). Тетрагидридоаллюминат является более сильным донором гидрид-ионов, чем тетрагидридоборат, что коррелирует с более низкой электроотрицательностью алюминия по сравнению с бором. Например, $NaAlH_4$ бурно реагирует с водой, в то же время, как упоминалось ранее, щелочные водные растворы $NaBH_4$ успешно используются в синтетической химии.

В условиях контролируемого протолиза как AlH_4^-, так и GaH_4^- образуют гидридные комплексы алюминия или галлия:

$$LiEH_4 + [(CH_3)_3NH]Cl \longrightarrow (CH_3)_3N - EH_3 + LiCl + H_2 \quad (E = Al, Ga)$$

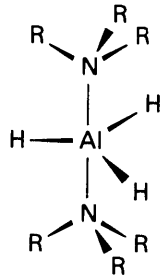
В отличие от комплексов BH_3 эти комплексы присоединяют вторую молекулу основания с образованием пятикоординационных гидридных комплексов алюминия или галлия (**12**):

$$(CH_3)_3N - EH_3 + N(CH_3)_3 \longrightarrow ((CH_3)_3N)_2EH_3 \quad (E = Al, Ga)$$

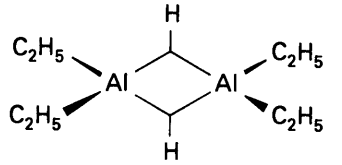
Такое поведение согласуется со склонностью элементов третьего периода и более тяжелых *p*-элементов образовывать пяти- и шестикоординационные гипервалентные соединения (разд. 3.1).

[1] Описание этого сложного эксперимента см. в [*Downs A. J., Pulham C. R.*, «The hunting of gallium hydrides.» Adv. Inorg. Chem., **41**, 171 (1994)].

[2] Эта реакция уже обсуждалась в разд. 8.7.



12 $[(CH_3)_3N]_2AlH_3$, R = CH_3



13 $Al_2(C_2H_5)_4H_2$

Гидрид алюминия AlH_3 — твердое вещество, и его лучше относить к ионным гидридам, как гидриды *s*-металлов. В отличие от CaH_2 и NaH, которые являются доступными готовыми реактивами, AlH_3 не находит широкого применения в лабораторной практике. Гидриды алкилалюминия, например $Al_2(C_2H_5)_4H_2$ (**13**), представляют собой хорошо известные молекулярные соединения и содержат (3c–2e)-связи Al–H–Al. Гидриды этого типа используют для связывания алкенов. При этом первая стадия процесса состоит в присоединении Al–H по двойной связи C=C, как это происходит при гидроборировании.

$LiAlH_4$ и $LiGaH_4$ представляют собой исходные вещества для синтеза комплексов MH_3L_2. В качестве донора гидрид-ионов $LiAlH_4$ также используют при синтезе гидридов неметаллов, например SiH_4. Гидриды алкилалюминия применяют для связывания алкенов.

ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ УГЛЕРОДА

В гидридах элементов группы углерода (группа 14/IV) все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей, поэтому в них отсутствуют свободные электронные пары и эти соединения не являются основаниями Льюиса. Отсутствие свободной пары также означает, что они не ассоциируются за счет водородных связей. Более того, атом C в углеводородах не имеет свободных доступных по энергии орбиталей и, таким образом, не является кислотой Льюиса. Многочисленные углеводороды лучше рассматривать в рамках органической химии, поэтому в этом разделе основное внимание сконцентрировано на *силанах* — гидридах кремния. Металло- и элементоорганические соединения обсуждаются в гл. 15 и 16.

8.12. Силаны

Из-за большего числа электронов и более сильных межмолекулярных взаимодействий силаны являются менее летучими веществами, чем их аналоги среди углеводородов. Так, пропан C_3H_8 — газ при нормальных условиях и кипит при −44°C, тогда как его аналог трисилан Si_3H_8 — жидкость, кипящая при 53°C.

Химические свойства силанов описаны не столь подробно, как алканов и других углеводородов. Отчасти это различие объясняется тем, что с практической и теоретической точек зрения мало причин для синтеза большинства из них. Кроме того, большая реакционная способность силанов предъявляет серьезные требования к их исследованию. Устойчивые ненасыщенные аналоги алкенов, алкинов и аренов неизвестны среди силанов, содержащих только кремний и водород.

а) Синтез



Отчасти благодаря тому, что он использовал борид магния, загрязненный силицидом магния, Шток также начал изучать гидриды кремния. Он идентифицировал четыре кремниевых аналога алканов, в частности SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 и Si_4H_{10}. Современные исследования при помощи газовой хроматографии показывают, что Si_4H_{10} в действительности представляет собой смесь линейного и разветвленного изомеров, аналогов бутана и метилпропана. Газовая хроматография также подтверждает существование кремниевых аналогов всех линейных и разветвленных алканов по меньшей мере до Si_9H_{20}.

Силаны термически менее устойчивы, чем углеводороды. Так, при умеренных температурах силаны подвергаются крекингу с образованием смеси SiH_4 с высшими силанами:

$$Si_2H_6 \xrightarrow{400^\circ C} H_2 + SiH_4 + \text{высшие силаны}$$

Полное разложение происходит выше 500°C, когда силан разлагается до кремния и водорода. Эти **реакции пиролиза**, т. е. реакции, в которых соединение разрушается под действием нагревания, имеют важное значение в промышленности, так как силан используют в качестве источника чистого кристаллического кремния в производстве полупроводников:

$$SiH_4 \xrightarrow{500^\circ C} Si(\text{тв., крист.}) + 2H_2$$

В этом процессе тонкую пленку кремния можно нанести на нагретую подложку[1]. Аналогичная реакция разложения силана в электрическом разряде приводит к образованию аморфного кремния:

$$SiH_4(\text{г.}) \xrightarrow{\text{электр. разряд}} Si(\text{тв., аморфный}) + 2H_2(\text{г.})$$

Аморфный кремний используется в фотоэлектрических устройствах, например в источниках энергии для карманных калькуляторов. Термин «аморфный кремний» на самом деле неверен, так как этот материал содержит значительную долю водорода, который, как показывает ИК спектроскопия, образует связи Si—H. Аморфная структура возникает из-за того, что связи Si—H препятствуют образованию упорядоченных связей Si—Si, которые отвечают за алмазоподобную структуру чистого кристаллического кремния.

В настоящее время протонирование силицидов по Штоку не имеет практического значения для получения силанов. Вместо этого в лабораториях, как правило, используют реакции обмена соединений со связями Si—Cl или Si—Br с $LiAlH_4$:

$$4R_3SiCl + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 4R_3SiH + LiAlCl_4$$

Этот метод хотя и удобен в лаборатории, но слишком дорог для получения силана в промышленном масштабе. В промышленности применяют менее дорогие реагенты — HCl и кремний или силицид железа, которые образуют трихлорсилан $HSiCl_3$. Затем трихлорсилан нагревают в присутствии катализатора, например хлорида алюминия, при этом образуется силан:

$$4SiHCl_3(\text{г.}) \xrightarrow{\Delta} SiH_4 + 3SiCl_4$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции положительна и увеличивается при повышении температуры, поскольку $\Delta_r S^\circ = -58{,}5$ Дж/(моль·K); однако реакцию можно провести, удаляя высоколетучий SiH_4 из зоны реакции. В промышленности силан также получают восстановлением SiO_2 алюминием при высоком давлении водорода в расплавах смеси солей NaCl и $AlCl_3$. Упрощенное уравнение этой реакции выглядит так:

$$6H_2(\text{г.}) + 3SiO_2(\text{тв.}) + 4Al(\text{тв.}) \longrightarrow 3SiH_4(\text{г.}) + 2Al_2O_3(\text{тв.})$$

Силан используется при производстве полупроводниковых устройств, например солнечных элементов, а также для гидросилилирования алкенов; в промышленности его получают по реакции между диоксидом кремния и металлическим алюминием при высоком давлении водорода.

б) Химические свойства

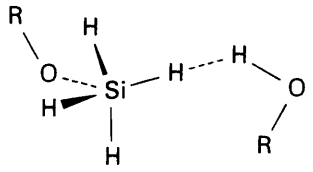
Силаны, как правило, более реакционноспособны, чем их углеводородные аналоги, и самопроизвольно воспламеняются при контакте с воздухом. Они также реагируют со взрывом с фтором, хлором и бромом. Сам силан в водном растворе является восстановителем. Например, при пропускании силана через освобожденный от кислорода водный раствор, содержащий ионы Fe^{3+}, железо восстанавливается до Fe^{2+}.

Связи между кремнием и водородом с трудом гидролизуются в нейтральной среде, однако реакция идет быстро в сильной кислоте или в присутствии следов основания. Подобным образом реакция алкоголиза ускоряется в присутствии каталитических количеств алкоксида:

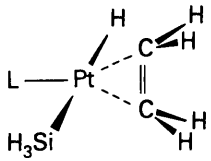
$$SiH_4 + 4ROH \xrightarrow{OR^-} Si(OR)_4 + 4H_2$$

Изучение кинетики реакции показало, что она протекает через стадию образования структуры, в которой OR^- атакует атом Si, тогда как H_2 образуется при взаимодействии между «гидридным» и «протонным» атомами водорода (**14**). Хотя тетрагалогениды кремния образуют множество устойчивых комплексов с аминами и подобными им донорами, выделить интермедиаты невозможно, так как силан — значительно более слабая кислота Льюиса, чем тетрагалогениды. Это различие в кислотности по Льюису можно объяснить, принимая во

[1] *Jasinski J. M., Gates S. M.*, Acc. Chem. Res., **24**, 9 (1991).



14



15

внимание меньшую электроотрицательность водорода по сравнению с галогенами, которые создают больший положительный заряд на атоме Si и, значит, кислотность атома Si в галогенидах выше, чем в SiH_4.

Кремниевым аналогом гидроборирования является **гидросилилирование**, представляющее собой присоединение Si—H по кратным связям в алкенах и алкинах. Эту реакцию, используемую как в промышленности, так и в лабораторном синтезе, можно проводить в условиях (300°C или УФ излучение), когда образуется интермедиат-радикал. На практике реакцию обычно проводят в значительно более мягких условиях при использовании в качестве катализатора платинового комплекса:

$$CH_2=CH_2 + SiH_4 \xrightarrow{H_2PtCl_6,\text{изопропанол}} CH_3CH_2SiH_3$$

В настоящее время полагают, что эта реакция протекает через образование интермедиата, в котором как алкен, так и силан присоединены к атому металла (**15**).

Силан является восстановителем. В присутствии платинового комплекса в качестве катализатора он присоединяется по двойной связи углерод–углерод (реакция гидросилилирования) и образует $Si(OR)_4$ со спиртами.

8.13. Герман, станнан и плюмбан

Уменьшение устойчивости гидридов при движении вниз по группе строго ограничивает изучение химических свойств станнана и плюмбана. Герман GeH_4 и станнан SnH_4 можно получить по реакции между соответствующим тетрахлоридом и $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране. Плюмбан был получен в чрезвычайно малых количествах при фотолизе сплава магний/свинец. Присутствие алкильных или арильных групп стабилизирует гидриды всех трех элементов. Например, триметилплюмбан $(CH_3)_3PbH$ начинает разлагаться при −30°C, но способен существовать при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Термическая устойчивость снижается от германа к станнану и плюмбану.

ЭЛЕКТРОНОИЗБЫТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП 15/V — 17/VII

В этом разделе рассматривается получение промышленно важных электроноизбыточных водородных соединений. Обсуждается механизм реакции водорода

и кислорода с образованием воды, поскольку она представляет интерес с точки зрения кинетики, а также техники безопасности, когда газообразный водород попадает в атмосферу. Кислотность галогеноводородов по Брёнстеду уже обсуждалась в гл. 5 и здесь не рассматривается.

8.14. Аммиак

Аммиак NH_3 производят в огромных количествах во всем мире для использования в качестве удобрения и как источник азота при получении многих химикатов. Фактически в промышленности используется только один метод — **процесс Габера**. В этом процессе азот и водород реагируют при высокой температуре (450°C) и давлении (100 атм):

$$N_2(г.) + 3H_2(г.) \longrightarrow 2NH_3(г.)$$

Прямое взаимодействие между N_2 и H_2 осуществляют на активированном железном катализаторе. Активирующие добавки включают SiO_2, MgO и другие оксиды. Высокая температура и катализатор необходимы для преодоления кинетической инертности N_2, а высокое давление — для увеличения выхода аммиака, поскольку при рабочих температурах реакция термодинамически неблагоприятна.

За разработку промышленного синтеза аммиака были присуждены две Нобелевские премии. Одну получил Фриц Габер (1918 г.), который разработал химический процесс, другую — Карл Бош (1931 г.), химик-инженер, который создал первый завод для реализации процесса Габера. Процесс Габера—Боша оказал огромное воздействие на развитие цивилизации, так как аммиак является исходным веществом для получения большинства азотсодержащих соединений (схема 8.2), включая удобрения и многие важные для промышленности соединения азота. Подробное описание синтеза и индивидуальные реакции с участием аммиака можно найти в разд. 11.4.

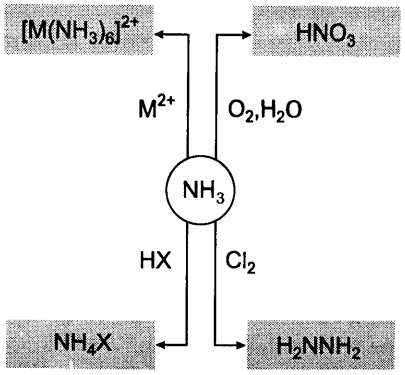


Схема 8.2.

При реакции N_2 и H_2 при высоком давлении и температуре в присутствии катализатора образуется аммиак, который является удобрением и исходным веществом для получения других азотсодержащих химикатов.

8.15. Фосфин, арсин и стибин

В противоположность господствующей роли, которую играет аммиак в химии азота, сильноядовитые гидриды тяжелых неметаллов группы 15/V (в частности, фосфин PH_3 и арсин AsH_3) занимают лишь второстепенное место в химии соответствующих *p*-элементов. И фосфин, и арсин используют в производстве полупроводников для легирования кремния или получения других полупроводниковых соединений, например GaAs, методом химического осаждения из паровой фазы. Эти реакции термического разложения отражают положительную энергию Гиббса образования данных гидридов.

Промышленный синтез PH_3 заключается в диспропорционировании белого фосфора в щелочном растворе:

$$P_4(\text{тв.}) + 3OH^-(aq) + 3H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow PH_3(\text{г.}) + 3H_2PO_2^-(aq)$$

Арсин и стибин можно получить протолизом соединений, содержащих электроположительный металл в сочетании с мышьяком или сурьмой:

$$Zn_3E_2(\text{тв.}) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2EH_3(\text{г.}) + 3Zn^{2+}(aq) \quad (E = As, Sb)$$

Фосфин и арсин — ядовитые легко воспламеняющиеся на воздухе газы, однако их более устойчивые органические аналоги PR_3 и AsR_3 (R — алкильная или арильная группа) широко используются в качестве лигандов в координационных соединениях металлов. В противоположность жестким донорным свойствам аммиака и алкиламинных лигандов, органофосфины и органоарсины, например $P(C_2H_5)_3$ и $As(C_6H_5)_3$, являются мягкими лигандами, и, следовательно, их часто вводят в комплексы металлов, в которых центральный атом находится в низкой степени окисления. Устойчивость этих комплексов коррелирует с мягкой акцепторной природой металлов в низких степенях окисления и устойчивостью соединений, содержащих мягкий донор и мягкий акцептор (разд. 5.12).

Из рис. 8.3 очевидно, что PH_3, AsH_3 и SbH_3 образуют между собой (если вообще образуют) очень слабые водородные связи. Однако PH_3 и AsH_3 можно протонировать при помощи сильной кислоты, например HI. Молекулы всех гидридов группы 15/V являются пирамидальными, однако вниз по группе происходит закономерное изменение валентного угла:

NH_3 107,8° PH_3 93,6° AsH_3 91,8° SbH_3 91,3°

Сильное изменение валентного угла и основности при переходе от NH_3 к PH_3 хорошо согласуется с представлением, что связи N—H и свободную электронную пару в NH_3 можно рассматривать как sp^3-гибридные орбитали, в то время как свободная электронная пара фосфора в PH_3, по-видимому, имеет преимущественно *s*-характер, а связи P—H соответственно *p*-характер.

В противоположность жидкому аммиаку жидкие фосфин, арсин и стибин не ассоциируются посредством образования водородных связей. Их значительно более устойчивые алкильные и арильные аналоги являются удобными мягкими лигандами.

8.16. Вода

Вода (H_2O) — одно из наиболее важных бинарных соединений водорода. Природа связи и свойства воды уже достаточно обсуждались в разных контекстах. Стандартная энергия Гиббса образования воды имеет большое отрицательное значение (−237,1 кДж/моль), так что соединение термодинамически устойчиво по отношению к исходным элементам. Химические свойства воды обусловливают ее роль как великолепного растворителя для многих ионных соединений и для веществ, с которыми она может образовывать водородные связи. Молекулы воды выступают в роли основания Льюиса, и катионы металлов в воде обычно присутствуют в виде комплексов, содержащих шесть молекул H_2O, присоединенных через атомы O. Вода является мягким восстановителем, но чтобы она могла отдать свои электроны, необходимо использовать сильные окислители. Окислительные свойства воды выражены сильнее. Эти особенности воды уже обсуждались в разд. 6.10, когда анализировалась область устойчивости воды.

Механизм реакции газообразных водорода и кислорода с образованием воды изучался очень широко. То что он достаточно сложен, очевидно из зависимости скорости реакции от давления (рис. 8.12). Эта диаграмма показывает, что при 550°C увеличение общего давления в системе может привести к тому, что реакция, протекающая со взрывом, будет осуществляться спокойно. В то же время дальнейшее увеличение давления в системе опять приводит к взрыву. Сейчас признано, что сложность реакции проистекает из сосуществования разветвленного и простого механизмов цепной реакции. В простой цепи радикал (·OH) расходуется с образованием другого радикала (·H):

$$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + \cdot H$$



Рис. 8.12. Изменение характера реакции H_2+O_2 в зависимости от давления и температуры.

В разветвленной цепи при реакции одного радикала образуются сразу несколько радикалов:

$$\cdot H + O_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot O\cdot$$
$$\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot H$$

При нормальных условиях радикалы гибнут при столкновении со стенками реактора или в результате других реакций обрыва цепи в газовой фазе. Однако на стадиях разветвления цепи скорость образования радикалов обгоняет скорость их гибели, приводя к лавинообразному нарастанию количества радикалов, возрастанию скорости реакции и, в конечном счете, к взрыву. Водород в смеси с воздухом создает серьезную опасность взрыва из-за очень широкой области парциальных давлений, при которых его горение протекает со взрывом.

Вода — уникальный растворитель для ионных соединений; она является мягким восстановителем и более сильным окислителем; она действует как основание Льюиса. Образование воды из элементов протекает по радикальному цепному механизму.

8.17. Сульфид, селенид и теллурид водорода

Уменьшение прочности связи E—H вниз по группе от H_2S к H_2Te (см. рис. 8.11) отражается в резком увеличении в положительную сторону энергий Гиббса образования этих гидридов. В самом деле, как H_2S, так и H_2Te неустойчивы по отношению к распаду на элементы. Все соединения H_2E можно получить протонированием соответствующих солей металлов:

$$Na_2E(\text{тв.}) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2Na^+(aq) + H_2E(\text{г.})$$

Основность по Брёнстеду H_2S и его тяжелых аналогов по группе незначительна в водных растворах, поэтому, чтобы различить их основность, необходимо использовать безводные растворители и сильные кислоты.

Помимо простых водородных соединений общей формулы EH_2 при протонировании полисульфидов металлов можно получить еще ряд сульфанов (полисульфидов водорода):

$$Na_2S_n + 2H^+(aq) \longrightarrow 2Na^+(aq) + H_2S_n \quad (n = 4\text{—}6)$$

Молекулы сульфанов построены из зигзагообразных цепей атомов S, содержащих на концах атомы H.

Прочность связи элемент–водород и основность EH_2 резко уменьшаются при переходе от O к S и более медленно от S к Te. Сера, селен и теллур в отличие от кислорода проявляют сильную склонность к катенации.

8.18. Галогениды водорода

Галогениды водорода могут образовываться при прямой реакции между элементами по радикально-цепному механизму, например, при взаимодействии Br_2 и H_2. С более легкими галогенами (F_2 и Cl_2) реакция в широком интервале условий протекает со взрывом. Однако в промышленности весь HF и большую часть HCl синтезируют протонированием галогенид-ионов:

$$CaF_2(\text{тв.}) + H_2SO_4(\text{ж.}) \longrightarrow CaSO_4(\text{тв.}) + 2HF(\text{г.})$$

Эту реакцию нельзя использовать для получения HI, так как концентрированная серная кислота окисляет продукт реакции до иода; при строгом контроле концентрации H_2SO_4 эту реакцию можно использовать для получения HBr.

За исключением HF, представляющего собой в воде слабую кислоту, все галогениды водорода — сильные кислоты. Их кислотный характер по Брёнстеду рассматривался в общих чертах в гл. 5.

Галогениды водорода получают при действии сильной кислоты на галогениды металлов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Jeffrey G. A. An introduction to hydrogen bonding. Oxford University Press, 1997.

King R. B. Inorganic chemistry of the main group elements. VCH, Weinheim, 1994, Chapter 1, pp. 1–20.

Kakiuchi M. «Hydrogen inorganic». In Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 3. Wiley, New York, 1994, pp. 1444–71.

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1991 et seq. В частности, см. статьи, посвященные водороду, дейтерию и тритию.

Emsley J. «Very strong hydrogen bonds». Chem. Soc. Rev., **9**, 91, 1980.

Jeffrey G. A., Saenger W. Hydrogen bonding in biological structures. Springer-Verlag, New York, 1991.

УПРАЖНЕНИЯ

8.1 Укажите степени окисления элементов в а) H_2S, б) KH, в) $[ReH_9]^{2-}$, г) H_2SO_4, д) $H_2PO(OH)$.

8.2 Напишите уравнения химических реакций для трех основных методов получения газообразного водорода в промышленности. Предложите две различных реакции, которые были бы удобны для получения водорода в лаборатории.

8.3 Не используя справочный материал, нарисуйте периодическую таблицу, расставьте элементы и а) укажите элементы, образующие ионные, металлоподобные и молекулярные гидриды; б) стрелками укажите направления изменения $\Delta_f G^\circ$ водородных соединений p-элементов; в) обведите области, в которых молекулярные гидриды являются электронодефицитными, электроноизбыточными или содержат столько электронов, сколько необходимо для образования связей.

8.4 Назовите и классифицируйте следующие соединения водорода: а) BaH_2; б) SiH_4; в) NH_3; г) AsH_3; д) $PdH_{0,9}$; е) HI.

8.5 Определите соединения из упражнения 8.4, которые представляют собой наиболее яркие примеры перечисленных ниже химических характеристик, и приведите уравнения реакций для иллюстрации этих характеристик: а) источник гидрид-ионов; б) кислотность по Брёнстеду; в) переменный состав; г) основность по Льюису.

8.6 Разделите соединения из упражнения 8.4 на твердые вещества, жидкости и газы при нормальных температуре и давлении. Какие из твердых веществ с наибольшей вероятностью будут хорошими проводниками электричества?

8.7 Используйте структуры Льюиса и модель ОЭПВО для предсказания формы H_2Se, P_2H_4 и H_3O^+ и укажите их точечные группы симметрии. В случае P_2H_4 рассмотрите асимметричную структуру.

8.8 Определите реакцию, которая может дать наибольший выход HD, и обоснуйте свой ответ: а) $H_2 + D_2$ в равновесии над поверхностью платины; б) $D_2O + NaH$; в) электролиз HDO.

8.9 Определите соединение, для которого наиболее вероятен радикальный механизм реакции с алкилгалогенидами, и объясните причину вашего выбора: H_2O, NH_3, $(CH_3)_3SiH$, $(CH_3)_3SnH$.

8.10 Расположите H_2O, H_2S и H_2Se в порядке: а) возрастания кислотности; б) возрастания основности по отношению к такой жесткой кислоте, как протон.

8.11 Опишите три разных типичных метода синтеза бинарных соединений водорода и проиллюстрируйте каждый из них при помощи уравнений химических реакций.

8.12 Приведите уравнения химических реакций лабораторных методов получения: а) H_2Se; б) SiD_4; в) $Ge(CH_3)_2H_2$ из $Ge(CH_3)_2Cl_2$; и для промышленного синтеза г) SiH_4 из элементарного кремния и HCl.

8.13 Устойчив ли B_2H_6 на воздухе? Если нет, то напишите уравнение соответствующей реакции. Постадийно опишите методику количественного переноса B_2H_6 из колбы с газом при давлении 200 торр в реакционный сосуд, содержащий диэтиловый эфир (1 торр = 1 мм рт. ст.).

8.14 Как меняется способность отщеплять гидрид-ион в ряду $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$, $[GeH_4]^-$? Какой из ионов самый сильный восстановитель? Приведите уравнение реакции $[GaH_4]^-$ с избытком 1 M HCl(aq).

8.15 Даны $NaBH_4$, углеводород по вашему выбору и соответствующие вспомогательные реагенты и растворители. Приведите формулы и условия синтеза: а) $B(C_2H_5)_3$; б) Et_3NBH_3.

8.16 Напишите уравнения химических реакций получения чистого кремния из неочищенного кремния с силаном в качестве промежуточного продукта.

8.17 Опишите основные различия в химических и физических свойствах между соединениями *p*-элементов второго периода с водородом и соединениями их соседей из третьего периода.

8.18 Какого типа соединение образуется между водой и криптоном при низких температурах и повышенном давлении криптона? Опишите в общих чертах его структуру.

8.19 Нарисуйте схематично поверхность потенциальной энергии для водородной связи H_2O и Cl^- и сравните ее с поверхностью потенциальной энергии для водородной связи в $[FHF]^-$.

ЗАДАНИЯ

8.1 Чему равно волновое число в ИК спектре для валентных колебаний газообразного ^3HCl, если соответствующая величина для ^1HCl равна 2991 $см^{-1}$?

8.2 Используя дополнительную информацию 2, нарисуйте качественную схему расположения сигналов и приведите относительные интенсивности в каждом наборе линий в ^1H- и ^{31}P-ЯМР спектрах PH_3.

8.3 а) Нарисуйте качественную диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей для молекулярного иона HeH^+ и укажите взаимосвязь между энергетическими уровнями молекулярных и атомных орбиталей. Энергия ионизации H составляет 13,6 эВ, а первая энергия ионизации He — 24,6 эВ. б) Оцените относительный вклад 1*s*-орбиталей атомов H и He в связывающие орбитали и предскажите положение частичного положительного заряда полярной молекулы. в) Почему вы считаете, что HeH^+ неустойчив при контакте с обычными растворителями и поверхностями?

8.4 Боран существует в виде молекулы B_2H_6, а триметилборан существует в виде мономера $B(CH_3)_3$. Кроме того, известно, что соединения промежуточного состава имеют молекулярные формулы $B_2H_5(CH_3)$, $B_2H_4(CH_3)_2$, $B_2H_3(CH_3)_3$ и $B_2H_2(CH_3)_4$. Основываясь на этих фактах, опишите вероятные структуры и укажите тип связи в этой серии смешанных алкилгидридов.

8.5 Для того чтобы показать, что в комплексе $[W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)]$ водород присутствует в виде молекулы H_2, было проведено исследование комплекса, в котором H_2 замещен на HD [*Kubas G., Ryan R. R., Swanson B. I., Vergamini P. J., Wasserman H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 451 (1984)]. Чему равно ожидаемое волновое число для комплекса с HD, если в комплексе с молекулой H_2 валентное колебание H—H наблюдается при 2695 $см^{-1}$? Как бы выглядел сигнал в спектре ЯМР ^1H с учетом спин-спинового взаимодействия с D в комплексе с HD?

8.6 Водородная связь может влиять на многие реакции, включая скорости реакции присоединения и диссоциации O_2 с металлопротеинами [*Armstrong G. D., Sykes A. G.*, Inorg. Chem., **25**, 3135 (1986)]. Приведите доводы за или против образования водородной связи с O_2 в металлопротеинах гемэритрине, миоглобине и гемоцианине.

8.7 а) Сравните структуры борана и гидрида алюминия, описанные в тексте, со структурой галлана (см. ссылку в примечании 1 на с. 428). б) Сравните соединения, образующиеся при реакциях диборана и дигаллана с триметиламином, и объясните все различия.

8.8 Было получено спектроскопическое доказательство существования комплекса $[Ir(C_5H_5)(H_3)(PR_3)]^+$, в котором одним из лигандов формально является H_3^+. Придумайте правдоподобную схему молекулярных орбиталей для объяснения природы связи в комплексе, предполагая, что угловой фрагмент H_3 занимает одно место в координационной сфере и взаимодействует с e_g- и t_{2g}-орбиталями металла. Предложено альтернативное описание структуры, где комплекс рассматривается как тригидрочастица с очень большими константами взаимодействия (см. работу [J. Am. Chem. Soc., **113**, 6074 (1991)] и ссылки в ней, особенно [J. Am. Chem. Soc., **112**, 909, 920 (1990)]). Рассмотрите доказательства реализации альтернативной модели.

8.9 Исправьте ложные утверждения в следующем описании соединений водорода. «Водород, самый легкий элемент, образует термодинамически устойчивые соединения со всеми неметаллами и с большинством металлов. Изотопы водорода имеют массовые числа 1, 2 и 3, и изотоп с массовым числом 2 радиоактивен. Структуры гидридов элементов первой и второй групп типичны для ионных соединений, поскольку ион H^- компактен и имеет вполне определенный радиус. Структура соединений водорода с неметаллами вполне адекватно описывается теорией ОЭПВО. Соединение $NaBH_4$ — универсальный реагент, так как он легче отдает гидрид-ион, чем простые гидриды элементов первой группы, как NaH. Гидриды тяжелых элементов, например гидриды олова, как правило, участвуют в радикальных реакциях, что отчасти объясняется низкой энергией связи E—H. Гидриды бора называют электронодефицитными соединениями, так как они легко восстанавливаются водородом».

9 МЕТАЛЛЫ

Среди химических элементов металлы наиболее многочисленны и играют важную роль как в промышленности, так и в современных научных исследованиях. В данной главе рассмотрены закономерности в свойствах металлов в пределах каждого блока периодической системы, а также отмечены некоторые существенные различия между ними. Особое внимание уделено периодическим закономерностям в химических свойствах металлов. Одна из наиболее важных среди них — изменение устойчивости соединений элементов в различных степенях окисления в пределах каждого блока. Эта закономерность определяет выбор метода получения металла из природных руд и его использование в лабораторных исследованиях. Другой важной областью химии металлов является химия их комплексных соединений, определение наиболее подходящих лигандов и способа их расположения вокруг иона металла. В этой главе показано, что свойства простых бинарных соединений металлов, например оксидов и галогенидов, подчиняются общим закономерностям. Однако соединения металлов в низкой степени окисления демонстрируют интересные особенности, в частности связи металл–металл.

Все элементы *s*-, *d*- и *f*-блоков периодической системы являются металлами. К ним также обычно относят и семь из тридцати элементов *p*-блока (алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец и висмут) (рис. 9.1). Здесь употреблено слово «обычно», потому что диагональная граница между металлами и неметаллами в *p*-блоке нестрогая; так, германий (Ge) и полоний (Po) иногда рассматривают как металлы.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Большинство металлов обладает высокой тепло- и электропроводностью, они ковки и пластичны. Однако эти свойства изменяются в широких пределах. Одной из причин таких различий является прочность связей между атомами, что можно проиллюстрировать диапазоном значений энтальпий испарения (рис. 9.2). Низкие энтальпии испарения элементов 1-й и 12-й групп (щелочных металлов, цинка, кадмия и ртути) объясняют использование натрия и ртути в газоразрядных лампах (люминесцентные лампы и лампы для уличного осве-

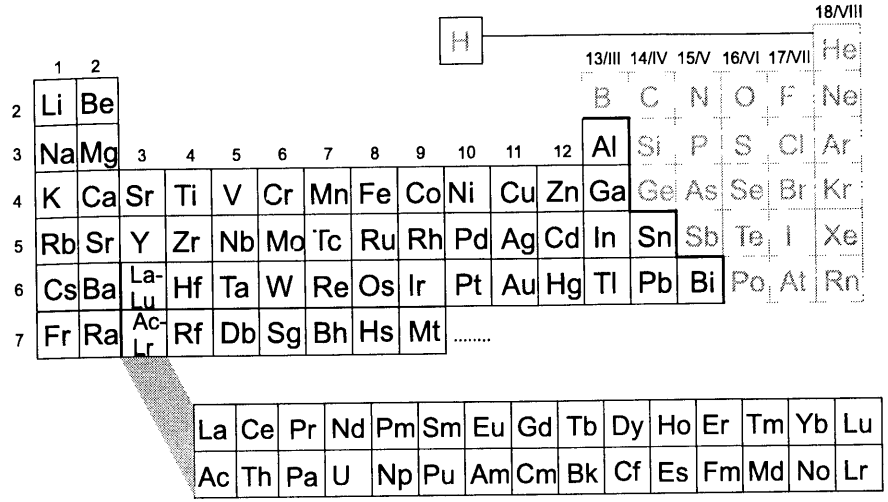


Рис. 9.1. Расположение элементов-металлов в периодической системе (выделены шрифтом).

щения). Металлы с самыми высокими энтальпиями испарения находятся в середине $4d$- и $5d$-ряда, причем максимальная величина относится к вольфраму, который применяется для изготовления нитей в лампах накаливания, потому что он очень медленно испаряется даже при высоких температурах.

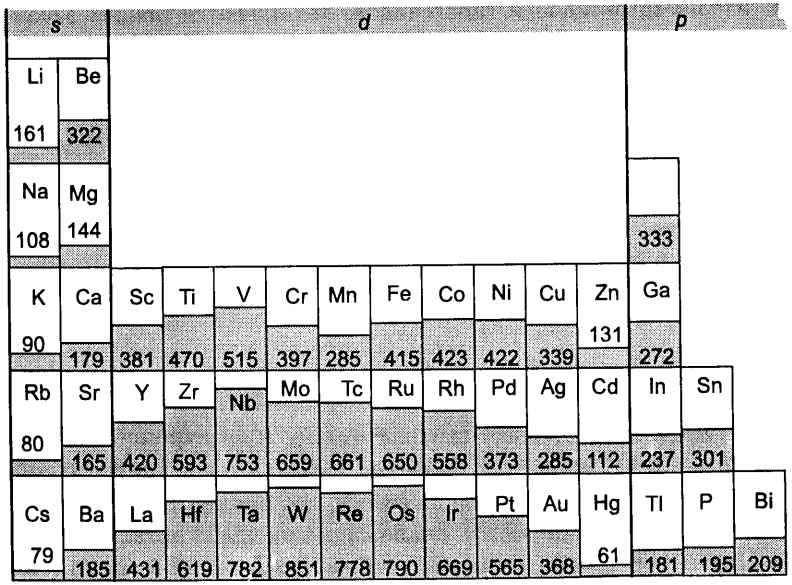


Рис. 9.2. Энтальпии испарения (кДж/моль) металлов s-, p- и d-блоков периодической системы.

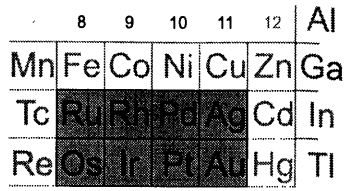


Рис. 9.3. Положение благородных металлов в периодической системе.

Двумя характерными химическими свойствами многих металлов являются образование основных оксидов и гидроксидов, когда металл находится в степени окисления +1 или +2, и существование в виде простых (гидратированных) катионов в кислых водных растворах. Большинство металлов реагирует с кислородом. Однако термодинамическая вероятность и скорость этой реакции значительно меняются при переходе от цезия, который загорается при контакте с воздухом, к металлам типа алюминия и железа, устойчивым в этих условиях. Последние металлы находят широкое практическое применение, потому что очень медленно окисляются при обычных температурах из-за пассивирования тонким защитным слоем оксида, который образуется на их поверхности. Металлы, не образующие оксидов при нормальных условиях, — это небольшая группа так называемых благородных металлов, которая находится в нижней правой части d-блока (рис. 9.3). Наиболее знакомы из них золото и платина. Элементы середины d-блока проявляют значительное разнообразие химических свойств, так как могут существовать в различных степенях окисления и способны образовывать множество комплексов (гл. 7).

С традиционной точки зрения в качестве основных химических свойств металлов рассматривалось образование ионных соединений и комплексов с одним центральным ионом металла. Однако с развитием более совершенных методов определения структуры было признано, что существует много соединений d-металлов, в которых расстояния металл–металл (M—M) по длине сопоставимы или даже короче, чем соответствующие расстояния в чистых металлах. Эти результаты стимулировали дальнейшие рентгеноструктурные исследования веществ, которые могли бы содержать связи M—M, а также исследования в области синтеза новых кластерных соединений. В настоящее время примеры металлических (и неметаллических) кластеров известны для каждого блока периодической системы (рис. 9.4), но больше всего их среди d-элементов.

На рис. 9.4 показано, как можно классифицировать кластерные соединения по типу лигандов. Хотя эта классификация не включает все виды кластеров, она предоставляет информацию об основных типах лигандов и о природе связи. Например, в алкиллитиевых соединениях (гл. 15) часто присутствуют алкильные группы, присоединенные к металлическому кластеру двухэлектронными многоцентровыми связями. Кластеры d-элементов начала ряда и лантанидов обычно содержат σ-донорные лиганды типа Br^-. Эти лиганды могут заполнять некоторые из низких по энергии орбиталей атомов металла с малым числом электронов за счет σ- и π-донорных связей. Напротив, металлические кластеры элементов правой части d-блока, содержащих много электронов, обычно включают π-акцепторные лиганды типа CO, которые оттягивают часть элек-

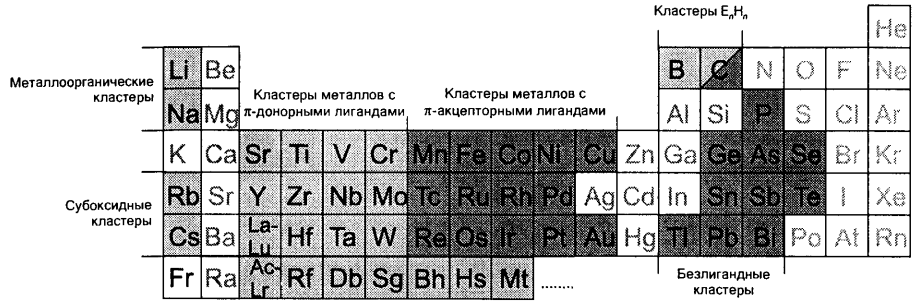


Рис. 9.4. Основные классы элементов, образующих кластеры. Углерод относится к двум классам, так как образует соединения типа C_8H_8 и C_{60}. [*Mingos D.M.P., Wales D.J.*, Introduction to cluster chemistry. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.]

тронной плотности от металла. Многие *p*-элементы не требуют, чтобы лиганды заполняли валентные оболочки индивидуальных атомов в кластерах, и могут существовать как **безлигандные кластеры.** Примерами таких кластеров являются ионы Pb_5^{2-} и Sn_9^{4-}.

Хотя химические свойства металлов очень разнообразны, каждый блок элементов демонстрирует достаточно общие закономерности в изменении устойчивости соединений элементов в различных степенях окисления, в строении комплексов и характере галогенидов и халькогенидов металлов в различных степенях окисления.

МЕТАЛЛЫ *s*-БЛОКА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Катионы щелочных (1-я группа) и щелочноземельных (2-я группа) металлов обычно встречаются в минералах и природных водах, а также являются составной частью биологических жидкостей, например крови. Валентные электроны атомов этих металлов слабо связаны с ядром, что показывают их низкие энергии ионизации и энтальпии испарения (рис. 9.2). В результате данные металлы являются сильными восстановителями: все металлы 1-й группы, а также металлы 2-й группы от кальция до бария бурно реагируют с водой с выделением водорода. Наиболее дешевые металлы (литий, натрий, калий и кальций) часто используют в лабораториях и в промышленности как мощные восстановители для химических реакций в неводных растворителях типа жидкого аммиака. Характерная степень окисления *s*-элементов совпадает с номером группы и для щелочных металлов равна +1, а для щелочноземельных — +2.

До 1950-х гг. было известно мало простых комплексных соединений щелочных металлов, однако синтез полидентатных лигандов, содержащих жесткие донорные атомы (кислород и азот), привел к открытию многих комплексов элементов 1-й и 2-й групп. Было также обнаружено, что в отсутствие воды и воздуха можно получить необычные соединения этих элементов с отрицательной степенью окисления, например вещества, содержащие ион Na^-.

9.1. Распространенность элементов и получение простых веществ

Содержание элементов 1-й и 2-й групп в земной коре меняется в широких пределах от кальция, натрия, магния и калия, которые по распространенности в земной коре занимают соответственно пятое, шестое, седьмое и восьмое места среди всех элементов, до таких относительно редких металлов как цезий и бериллий (рис. 9.5). Как было отмечено в разд. 1.1, низкая распространенность лития и бериллия является результатом особенностей ядерного синтеза. Низкая распространенность тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов связана с уменьшением энергии связи в ядрах элементов, расположенных в периодической системе после железа.

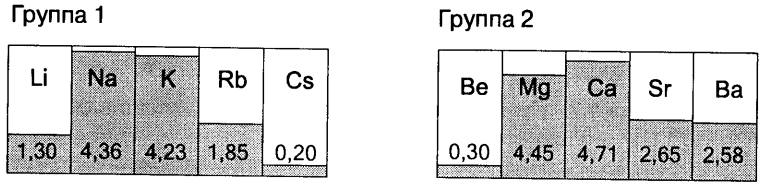


Рис. 9.5. Распространенность в земной коре элементов 1-й и 2-й групп. Она приводится в виде десятичных логарифмов массы металла в граммах на 10^3 кг образца. Поскольку шкала логарифмическая, различия намного больше, чем кажется по рисунку.

В табл. 9.1 приведены основные минералы и способы получения наиболее важных в практическом отношении металлов 1-й и 2-й групп. Поскольку все эти металлы — сильнейшие восстановители, их выделение требует относительно дорогой технологии, например: электролиза расплава солей, использования других щелочных металлов как восстановителей или высокотемпературной металлотермии.

Натрий, калий, магний и кальций достаточно распространены в земной коре, но их восстановление — очень энергоемкий процесс.

Таблица 9.1. Основные минералы и методы получения наиболее важных в практическом отношении металлов *s*-блока

Металл	*Минерал*	*Метод получения*
Литий	Сподумен $LiAl(SiO_3)_2$	Электролиз расплава LiCl + KCl
Натрий	Каменная соль NaCl, морская вода и рассолы	Электролиз расплава NaCl
Калий	Сильвинит, рассолы KCl	Взаимодействие KCl с натрием при 850°C
Бериллий	Берилл $Be_3AlSi_6O_{18}$	Электролиз расплава $BeCl_2$
Магний	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	$2MgCaO_2$(ж.)+$FeSi$(ж.) $\xrightarrow{1150^\circ}$ Mg(г.)+Fe(ж.)+Ca_2SiO_4(ж.)
Кальций	Известняк $CaCO_3$	Электролиз расплава $CaCl_2$

9.2. Окислительно-восстановительные реакции

Стандартные электродные потенциалы щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 9.2) указывают, что все они могут окисляться водой:

1-я группа: $M(тв.) + H_2O(ж.) \longrightarrow M^+(aq) + OH^-(aq) + H_2(г.)$

2-я группа: $M(тв.) + 2H_2O(ж.) \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(г.)$

Эта реакция настолько быстрая и экзотермическая, что в случае натрия и его более тяжелых аналогов водород загорается. Активность этой реакции связана с низкой температурой плавления металлов, потому что после расплавления поверхность металла реагирует очень быстро. Металлы 2-й группы бериллий и магний защищены от дальнейшего окисления тонкой окисной пленкой и поэтому не окисляются в присутствии воды и воздуха.

Таблица 9.2. Стандартные электродные потенциалы $E°$ (В) s-элементов

Группа 1		*Группа 2*	
Li	−3,04	Be	−1,97
Na	−2,71	Mg	−2,36
K	−2,94	Ca	−2,87
Rb	−2,92	Sr	−2,90
Cs	−3,06	Ba	−2,92

Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов удивительно одинаковы (и близки к −3 В). Это происходит из-за компенсации различных вкладов в термодинамическом цикле, в который входит полуреакция восстановления (рис. 9.6). Энтальпии возгонки и ионизации уменьшаются вниз по группе (делая окисление более благоприятным); однако этому противодействует уменьшение энтальпии гидратации из-за увеличения радиуса ионов (что делает окисление менее благоприятным).

Металлы 1-й и 2-й групп — сильные восстановители.

9.3. Бинарные соединения

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водных растворах обычно указывают на закономерности в образовании соединений для s-элементов. Однако взаимодействие катионов с анионами в твердом состоянии может значительно отличаться от их взаимодействия с молекулами воды, так что не всегда следует руководствоваться стандартными потенциалами. Например, несмотря на относительное постоянство стандартных потенциалов в группе, единственный устойчивый нитрид у щелочных металлов — нитрид лития Li_3N. Химическая индивидуальность элементов s-блока, как будет показано ниже, также проявляется в их реакциях с кислородом.

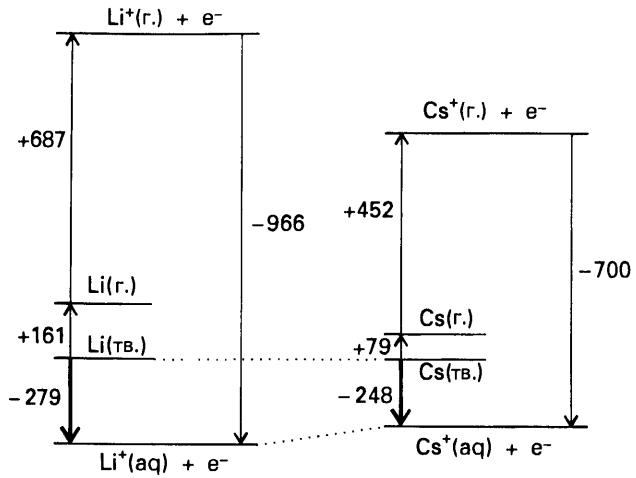


Рис. 9.6. Термодинамические циклы (энтальпия в кДж/моль) для полуреакций окисления $M(тв) \rightarrow M^+(aq) + e^-$ для лития и цезия. Заметим, что большая разница в энтальпии образования $M^+(г.)$ компенсируется соответствующим изменением энтальпии гидратации M^+.

Для галогенидов этих элементов закономерности в изменении химических свойств более простые. Известны соединения, представляющие собой все бинарные комбинации щелочных металлов и галогенов. Большинство щелочных галогенидов имеет структуру NaCl (каменной соли) с координационными числами катиона и аниона, равными шести (разд. 2.9), только CsCl, CsBr и CsI имеют более плотную упаковку (структура CsCl с координацией (8,8)). При высоком давлении галогениды натрия, калия и рубидия также приобретают структуру CsCl с более высокой плотностью.

Практически во все оксидах и сульфидах s-элементы проявляют основную степень окисления, соответствующую номеру группы (+1 для 1-й группы и +2 для 2-й). Однако способность анионов образовывать цепи (катенация) приводит к большому разнообразию составов таких соединений. Например, Na_2O_2 содержит пероксид-ион O_2^{2-}, а KO_2 — надпероксид-ион O_2^-. Пероксиды образуют и более крупные катионы металлов 2-й группы. Стабилизация больших пероксидных и надпероксидных анионов большими катионами щелочных и щелочноземельнных металлов рассматривалась в разд. 2.12 в качестве примера влияния крупных катионов на устойчивость крупных анионов.

Отличительной особенностью щелочных металлов является высокая растворимость в воде большинства их простых солей. Основное исключение из этого правила составляют соли больших катионов от K^+ до Cs^+ с большими анионами. Это свойство также упоминалось в разд. 2.12 при обсуждении зависимости энтальпии кристаллической решетки от величины ионного радиуса. Например, перхлораты тяжелых щелочных металлов значительно менее растворимы, чем легких: концентрация насыщенного раствора $CsClO_4$ равна 0,09 моль/л, а $LiClO_4$ — 4,5 моль/л. Тетрафенилбораты калия и более тяжелых

щелочных металлов еще менее растворимы в воде. Аналогично катионы тяжелых щелочноземельных металлов образуют малорастворимые соли с большими двухзарядными анионами. Общеизвестный пример такого соединения — гидрат сульфата кальция, одна из составляющих частей штукатурки. Закономерное снижение растворимости ярко выражено при движении вниз по группе: $MgSO_4$ — хорошо растворимое вещество, тогда как растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ составляет $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а $BaSO_4$ — только 10^{-5} моль/л.

Рентгеноструктурные исследования показали, что ион Li^+ обычно находится в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении. Например, в Li_2O его координационное число равно четырем (структура антифлюорита, разд. 2.9), а в LiF — шести (структура NaCl). Ионы более тяжелых щелочных металлов демонстрируют большее разнообразие координационных чисел.

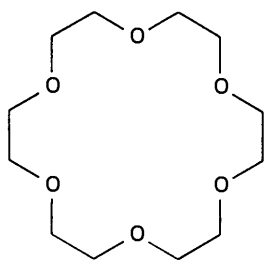
Структуры соединений бериллия выделяются среди соединений s-элементов, так как он склонен к образованию ковалентных связей, что объясняется его маленьким радиусом и большим поляризующим действием иона Be^{2+}. Повторяющейся структурной единицей соединений бериллия является тетраэдр с атомом металла в центре. Например, низкотемпературная форма BeO имеет структуру вюртцита (разд. 2.9) с тетраэдрической координацией атома Be. Если бы не высокая токсичность соединений бериллия, керамика из оксида бериллия нашла бы применение из-за своих необычных свойств — очень низкой электропроводности в сочетании с высокой теплопроводностью. В отличие от бериллия ионы более тяжелых щелочноземельных металлов образуют оксиды со структурой каменной соли с координационным числом 6.

Самый маленький из ионов элементов 2-й группы Be^{2+} обычно имеет координационное число 4, а ионы с бóльшим радиусом чаще всего шестикоординационны.

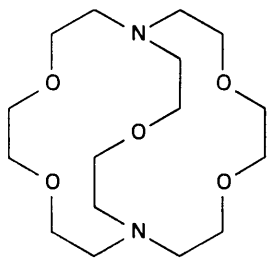
9.4. Комплексообразование

Ионы s-элементов в степенях окисления, соответствующих номеру их группы, являются с точки зрения химии жесткими, поэтому большинство комплексов (в соответствии с электростатическим взаимодействием) они образуют с небольшими жесткими донорами, т. е. имеющими атомы O или N. Обычно чем меньше ион и чем больше его заряд, тем более устойчивые комплексы он образует. Так, комплексы Be^{2+} и Mg^{2+} с жесткими лигандами достаточно прочны в отличие от комплексов других s-элементов. Для таких комплексов инертность соответствует устойчивости. Действительно, только для ионов $Be^{2+}(aq)$ и $Mg^{2+}(aq)$ скорость образования простых комплексов в растворе меньше, чем частота столкновений.

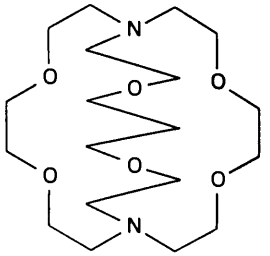
Наибольшее значение имеют комплексы катионов элементов 1-й группы и тяжелых элементов 2-й группы (от кальция до бария), образованные полидентатными лигандами. С монодентатными лигандами эти ионы связаны непрочно из-за слабого электростатического взаимодействия и отсутствия склонности к образованию ковалентной связи. Краун-эфиры, например 18-краун-6 (**1**), образуют с ионами щелочных металлов комплексы, которые в неводных растворах



1 18-краун-6



2 2.2.1-криптанд



3 2.2.2-криптанд

могут существовать неограниченно долго. Бициклические лиганды криптанды (например, (**2**) и (**3**)) дают более прочные комплексы, существующие даже в водной среде. Эти лиганды стерически избирательны по отношению к ионам металла, причем определяющим фактором является соответствие размеров катиона и полости лиганда, в которую он помещается (рис. 9.7).

Катионы элементов 2-й группы также образуют соединения с краун-эфирами и криптандами. Наиболее прочные комплексы этих ионов получаются при взаимодействии с заряженными полидентатными лигандами, такими как этилендиаминтетраацетат-ион ($(^-O_2C)_2NCH_2CH_2N(CO_2^-)_2$, edta), играющий важную роль в аналитической химии. Константы устойчивости комплексов с edta меняется следующим образом: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Анализ столь необычной последовательности слишком сложен и выходит за пределы настоящего обзора. В твердом состоянии в комплексе с edta Mg^{2+} семикоорди-

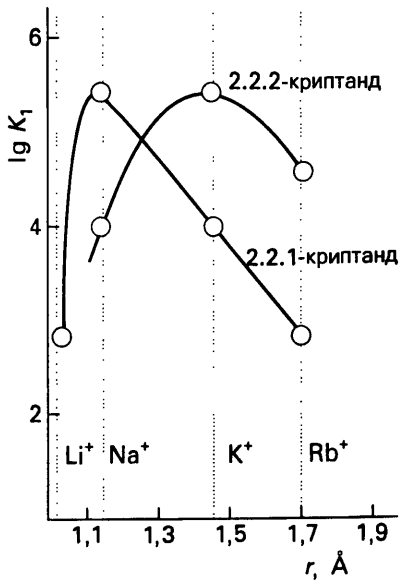
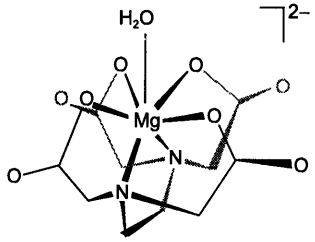
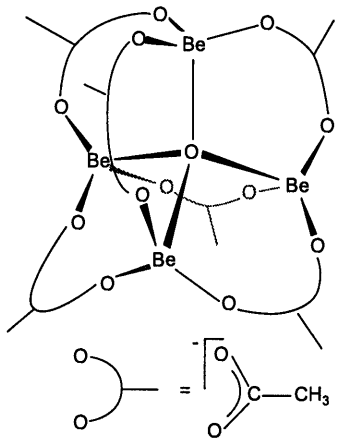


Рис. 9.7. Устойчивость комплексов металлов с криптандами в качестве лигандов (показана в виде зависимости логарифма константы устойчивости в воде от радиуса катиона). Заметим, что более маленький 2.2.1-криптанд образует более прочный комплекс с Na^+, а более крупный 2.2.2-криптанд — с K^+.

национный (**4**), причем одно координационное место занято молекулой воды. Кальций в подобных комплексах имеет координационное число семь или восемь в зависимости от противоиона, с одной или двумя молекулами H_2O в качестве лигандов. Большое число комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} встречается в природе, наиболее известным из них является хлорофилл (разд. 19.11).



4 $[Mg(OH_2)(edta)]^{2-}$



5 $[Be_4O(O_2CCH_3)_6]$

Связь в соединениях бериллия в отличие от соединений его соседей по группе имеет в значительной степени ковалентный характер, поэтому его комплексы с обычными лигандами достаточно устойчивы. Например, основной ацетат бериллия (оксиацетат бериллия $Be_4O(O_2CCH_3)_6$) состоит из центрального атома O, тетраэдрически окруженного четырьмя атомами Be, которые, в свою очередь, связаны мостиковыми ацетат-ионами (**5**). Это соединение получают по реакции карбоната бериллия с уксусной кислотой:

$$4BeCO_3(\text{тв.}) + 6CH_3COOH(\text{ж.}) \longrightarrow 4CO_2(\text{г.}) + 3H_2O(\text{ж.}) + Be_4O(O_2CCH_3)_6(\text{тв.})$$

Оксиацетат бериллия — бесцветное легковозгоняющееся вещество с молекулярной структурой; оно растворимо в хлороформе, из которого может быть перекристаллизовано.

Циклические и бициклические полидентатные лиганды могут образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов 1-й и 2-й групп.

Пример 9.1. ***Объяснение закономерностей в химии s-элементов.***
Используя простую модель связи, объясните, почему барий образует пероксид, а бериллий — нет.

Ответ. Большой анион обычно стабилизируется большим катионом (разд. 2.12), поэтому пероксид бария стабильнее пероксида бериллия. Действительно, при контакте с воздухом барий образует пероксид, а бериллий — только BeO.

Вопрос 9.1. Укажите наиболее подходящий лиганд для каждой из двух групп ионов металлов и предскажите, как меняется устойчивость комплексов в каждой группе. Лиганды: 2.2.2-криптанд, edta, OH^-; катионы металлов: а) Li^+, Na^+, Rb^+, Cs^+; б) Cu^{2+}, Fe^{3+}.

9.5. Низшие оксиды, электриды и алкалиды

Для того чтобы получить соединения *s*-элементов, в которых они имеют степень окисления меньше, чем номер группы, необходимо создать специальные условия. Такие удивительные соединения можно получить исключительно в отсутствие воды, воздуха и других окислителей. Например, ряд низших оксидов рубидия и цезия образуется при взаимодействии металлов со строго ограниченным количеством кислорода. Эти вещества, которые, согласно классификации, приведенной на рис. 9.4, относятся к кластерным соединениям, являются темными очень реакционноспособными веществами с металлической проводимостью, имеющими странные, на первый взгляд, формулы: Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_4O_4, Cs_7O. Объяснить строение этих веществ можно на примере стуктуры Rb_9O_2, в которой атом кислорода находится в октаэдрическом окружении атомов рубидия, в свою очередь два соседних октаэдра соединены гранями (рис. 9.8). Считается, что такие кластеры обязаны своим существованием электростатическому взаимодействию ионов M^+ и O^{2-}, а также слабым связям M—M, делокализованным по всей металлической системе. Металлическая проводимость этих соединений предполагает, что валентные электроны делокализованы также и по всему кристаллу вне изолированного кластера Rb_9O_2.

Другой интересный ряд соединений был обнаружен при изучении растворов натрия в жидком аммиаке. При растворении небольшого количества натрия в чистом, не содержащем воды жидком аммиаке образуются темно-синие растворы (водород при этом не выделяется). Цвет этих растворов обусловлен

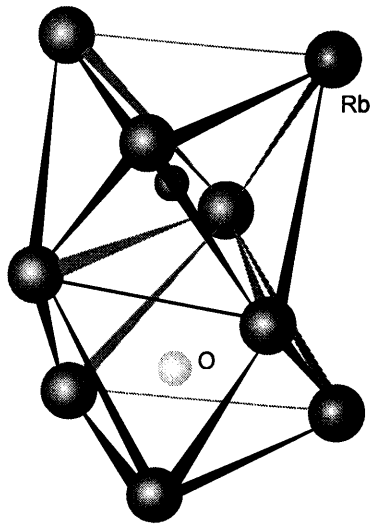


Рис. 9.8. Структура Rb_9O_2. В этом кластере каждый атом O находится в центре октаэдра из атомов Rb.

«хвостом» сильной полосы поглощения, максимум которой расположен в близкой инфракрасной области. Другие электроположительные металлы с низкими энтальпиями сублимации, включая кальций и европий, растворяются в жидком аммиаке, давая растворы, цвет которых не зависит от природы металла. Ряд экспериментов указывает, что такое поглощение является результатом переходов электрона в полость, сформированную группой молекул NH_3, причем энергетические уровни этой системы похожи на уровни частицы в сферической потенциальной яме.

Растворение натрия в жидком аммиаке с образованием очень разбавленных растворов можно представить в виде уравнения (где sol означает раствор в аммиаке):

$$Na(тв.) \longrightarrow Na^+(sol) + e^-(sol)$$

Эти растворы могут существовать достаточно долго при температуре кипения аммиака (−33°C) в отсутствие воздуха. Однако они метастабильны, их распад катализируется соединениями *d*-элементов:

$$Na^+(sol) + e^-(sol) + NH_3(ж.) \longrightarrow NaNH_2(sol) + \frac{1}{2}H_2(г.)$$

В более концентрированных растворах $e^-(sol)$ ассоциированы с катионами, и раствор приобретает бронзовый цвет. Оптические спектры и измерения электропроводности показывают, что электроны в растворе делокализованы подобно тому, как это происходит в металлах.

Синие растворы щелочных металлов в аммиаке являются отличными восстановителями. Например, необычный комплекс никеля(I) $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ может быть получен восстановлением Ni(II) калием в растворе жидкого аммиака:

$$2K_2[Ni(CN)_4] + 2K^+(sol) + 2e^-(sol) \longrightarrow K_4[Ni_2(CN)_6](sol) + 2KCN$$

Реакция проводится в отсутствие воздуха в сосуде, охлажденном до температуры кипения аммиака.

Щелочные металлы растворяются также в эфирах и алкиламинах с образованием растворов, спектры поглощения которых зависят от природы щелочного металла. Такая зависимость показывает, что спектры связаны с переносом заряда от *алкалид-иона* M^- (например, натрида Na^-) к растворителю. Другим доказательством наличия алкалид-ионов является диамагнетизм, который связывают с наличием частиц M^-, имеющих два спаренных валентных электрона, т. е. конфигурацию s^2. Еще одно наблюдение, хорошо согласующееся с такой интерпретацией, состоит в том, что при растворении сплава калия и натрия полоса в спектре, зависящая от природы металла, та же, что и при растворении чистого натрия. В то же время при растворении сплава в этилендиамине в спектре нет полосы, соответствующей сольватированным электронам, т. е. не зависящей от природы металла. Таким образом, процесс растворения можно записать в виде уравнений (здесь sol означает раствор в этилендиамине):

$$2Na(тв.) \longrightarrow Na^+(sol) + Na^-(sol)$$
$$NaK(ж.) \longrightarrow K^+(sol) + Na^-(sol)$$

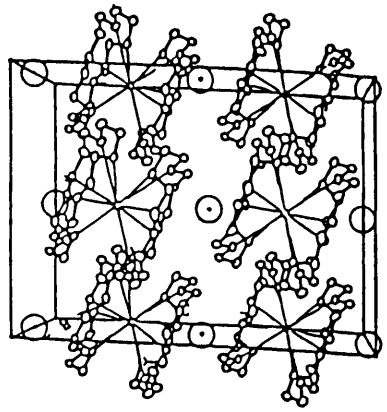


Рис. 9.9. Кристаллическая структура соединения $[Cs(18\text{-краун-}6)_2]^+e^-$. Кружочки с точкой показывают максимумы электронной плотности и, следовательно, обозначают положения «аниона» e^- [*Dawes S.B., Ward D.L., Huang R.H., Dye J.L.*, J. Am. Chem. Soc., **108**, 3534 (1986)].

Образование комплексов катионов с криптандами в качестве лигандов можно использовать для получения твердых натридов, например $[Na(2.2.2)]^+[Na]^-$, где (2.2.2) означает криптанд. Рентгеноструктурные исследования показали наличие ионов $[Na(2.2.2)]^+$ и $[Na]^-$, причем ионы Na^- расположены в пустотах кристалла, размер которых больше, чем радиус иона I^-. Получение натридов и других алкалидов показывает огромное влияние растворителя и лиганда на химические свойства металла. Кроме того, возможна кристаллизация соединений, содержащих сольватированные электроны, так называемых **электридов**, структура которых определена методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 9.9 показаны позиции, соответствующие максимумам электронной плотности в таких кристаллах.

s-Элементы также образуют ряд металлоорганических соединений, которые используются в органическом и неорганическом синтезе. Наиболее известны среди них реактив Гриньяра CH_3MgBr и метиллитий $Li_4(CH_3)_4$. Эти соединения подробно описаны в гл. 15.

Металлы 1-й и 2-й групп образуют низшие оксиды (субоксиды) и растворяются в жидком аммиаке; в отсутствие или при недостатке окислителей они образуют соединения с криптандами, многие из которых обладают металлической проводимостью.

МЕТАЛЛЫ *d*-БЛОКА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Большинство металлов *d*-блока намного более твердые, чем металлы 1-й и 2-й групп. Это обстоятельство, а также умеренные скорости окисления на воздухе объясняют широкое применение железа, меди и титана в качестве конструкционных материалов. Другим отличием *s*- и *d*-элементов является способность последних существовать в различных степенях окисления, что делает их химию разнообразной и интересной. *d*-Элементы также образуют значительно больше координационных (гл. 7) и металлоорганических (гл. 16) соединений. Широкий диапазон степеней окисления объясняет интересные электронные свойства

многих твердых соединений d-металлов (гл. 18), их активность как катализаторов (гл. 17), а также их тонкую и интересную роль в биохимии (гл. 19). В этом разделе рассмотрены закономерности в устойчивости соединений d-элементов в различных степенях окисления и их типичные свойства.

9.6. Распространенность элементов и получение простых веществ

Металлы начала ряда $3d$-элементов встречаются в природе в виде оксидов или солей с оксоанионами (табл. 9.3). Из этих элементов труднее всего восстановить титан. Сначала нагреванием TiO_2 с Cl_2 и углем получают $TiCl_4$, а затем хлорид титана восстанавливают расплавленным магнием при температуре около

Таблица 9.3. Основные минералы и методы получения некоторых важных в практическом отношении d-металлов

Металл	*Минералы*	*Метод получения*	*Примечание*
Титан	Ильменит $FeTiO_3$	$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$	
	Рутил TiO_2	Затем восстановление $TiCl_4$ с помощью Mg или Na	
Хром	Хромит $FeCr_2O_4$	$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO$	а)
Молибден	Молибденит MoS_2	$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$ далее одно из двух:	
		$MoO_3 + 2Fe \rightarrow Mo + Fe_2O_3$	б)
		или $MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$	
Вольфрам	Шеелит $CaWO_4$	$CaWO_4 + 2HCl \rightarrow WO_3 + CaCl_2 + H_2O$	
	Вольфрамит $FeMn(WO_4)_2$	далее $2WO_3 + 6H_2 \rightarrow 2W + 6H_2O$	
Марганец	Пиролюзит MnO_2	$MnO_2 + C \rightarrow Mn + CO_2$	в)
Железо	Гематит Fe_2O_3	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$	
	Магнетит Fe_3O_4		
	Лимонит $FeO(OH)$		
Кобальт	Кобальтин $CoAsS$	Побочный продукт при производстве меди и никеля	
	Смальтин $CoAs_2$		
	Линнеит Co_3S_4		
Никель	Пентландит $(Fe,Ni)_6S_8$	$2NiS + 2O_2 \rightarrow 2Ni + 2SO_2$	г)
Медь	Халькопирит $CuFeS_2$	$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 5O_2 \rightarrow$	
	Халькозин Cu_2S	$2Cu_2 + 2FeSiO_3 + 4SO_2$	

а) Сплав железа с хромом используется для производства нержавеющей стали.
б) Сплав железа с молибденом используется в производстве твердой стали для режущих инструментов.
в) Реакция происходит в доменной печи вместе с восстановлением Fe_2O_3 при получении сплавов.
г) NiS образуется при плавлении минерала и отделяется физическими методами. NiO используется в доменном процессе вместе с оксидом железа при производстве стали. Никель очищают электролитически или в процессе разложения летучего карбонила $Ni(CO)_4$ (процесс Монда).

1000°C в инертной атмосфере. Оксиды хрома, железа и марганца восстанавливают углем (см. разд. 6.1), что намного дешевле. Кобальт, никель и медь, стоящие в ряду $3d$-элементов правее железа, чаще всего встречаются в виде сульфидов и арсенидов. Данный факт объясняется тем, что при движении вправо по ряду двухзарядные ионы становятся более мягкими кислотами Льюиса. Медь применяется в больших количествах для производства электрических проводов. Неочищенная медь подвергается электролитическому рафинированию, так как высокая чистота необходима для увеличения электропроводности.

Из табл. 9.3 очевидны трудности восстановления $4d$- и $5d$-металлов начала ряда — молибдена и вольфрама. Причина кроется в устойчивости соединений данных элементов в высших степенях окисления, что обсуждается далее в этом разделе. Платиновые металлы (рутений Ru, осмий Os, родий Rh, иридий Ir, платина Pt и палладий Pd), которые расположены в нижней правой части d-блока, встречаются в сульфидных и арсенидных рудах часто как примесь вместе с медью, никелем и кобальтом. Их извлекают из шламов, образующихся при электролитическом рафинировании меди и никеля.

Сульфидные минералы таких химически мягких элементов, как медь, при получении металла сначала частично окисляют. Более электроположительные и химически жесткие металлы получают восстановлением природных оксидов.

9.7. Высшие степени окисления

Поскольку любому неметаллу в соединениях с металлами принято приписывать отрицательную степень окисления, металлам часто можно приписать высокие степени окисления, например Re(VII) в $[ReH_9]^{2-}$ и W(VI) в $W(CH_3)_6$. Однако эти соединения не являются окислителями в обычном смысле, и они рассматриваются вместе с другими металлоорганическими соединениями в гл. 16. В этом разделе обсуждаются только соединения, содержащие электроотрицательные лиганды типа галогенов, кислорода и серы.

а) Степени окисления в ряду $3d$-элементов

Степень окисления, соответствующая номеру группы (1–18 по системе ИЮПАК), реализуется только для элементов, находящихся в левой части d-блока, и невозможна в правой части. Например, скандий, иттрий и лантан (3-я группа) существуют в водных растворах только в степени окисления +3. Абсолютное большинство их комплексов содержат атом металла в той же степени окисления. Степень окисления, соответствующая номеру группы, никогда не реализуется для элементов после 9-й группы (Co, Rh, Ir). Такое ограничение коррелирует с увеличением инертности элементов слева направо во всех рядах d-элементов.

Закономерность в термодинамической устойчивости соединений элементов $3d$-ряда в высших степенях окисления хорошо иллюстрирует диаграмма Фроста (рис. 9.10). Из нее видно, что высшие степени окисления скандия, титана и ванадия находятся в нижней части диаграммы (имеют низкие значения $NE°$).

Следовательно, эти металлы и соединения, в которых они имеют промежуточную степенью окисления, легко окисляются до высшей степени окисления, соответствующей номеру группы. Напротив, для хрома и марганца точки, соответствующие степеням окисления +6 и +7, лежат в верхней части диаграммы, что указывает на склонность таких соединений к восстановлению. Из рисунка также ясно, что степени окисления, соответствующие номеру группы, не достигаются для элементов от 8-й до 11-й группы четвертого периода (железо, кобальт, никель, медь и цинк).

Закономерность в изменении устойчивости соединений d-элементов в высших степенях окисления может быть проиллюстрирована на примере оксидов и

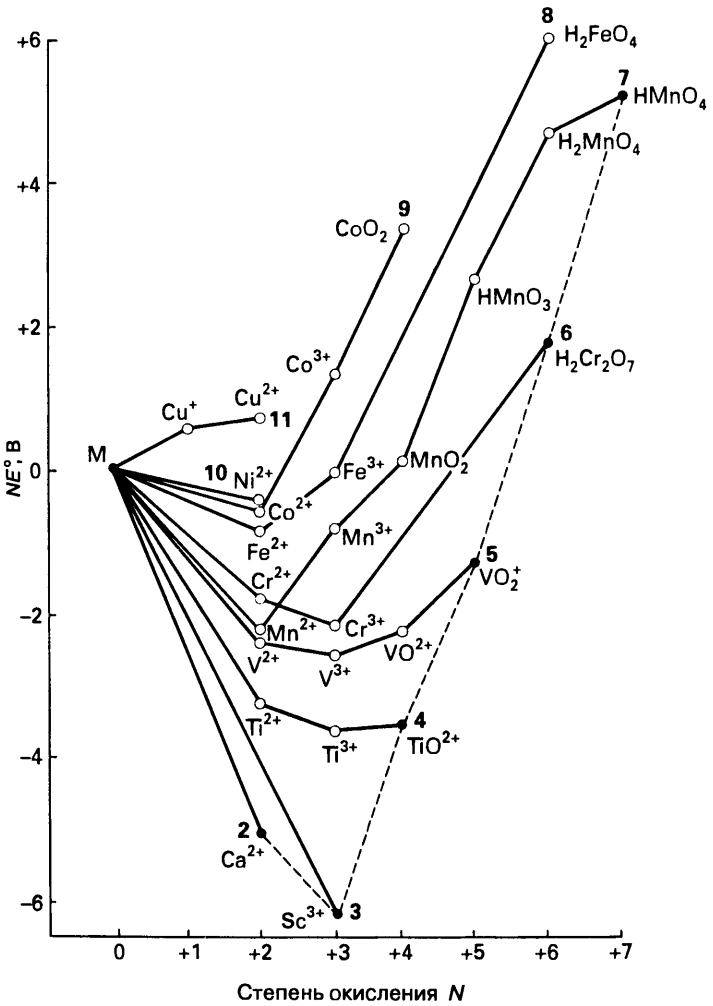


Рис. 9.10. Диаграмма Фроста для $3d$-элементов в кислой среде (pH 0). Жирным шрифтом обозначены номера групп, а пунктирная линия соединяет частицы, содержащие элемент в высшей степени окисления, равной номеру группы.

галогенидов. Первые члены ряда проявляют высшую степень окисления в хлоридах, например $ScCl_3$ и $TiCl_4$. Для ванадия и хрома необходим более сильный окислитель — фтор, известны соединения VF_5 (5-я группа) и CrF_6 (6-я группа). За 6-й группой в 4-м периоде даже фтор не может окислить металлы до степени окисления, соответствующей номеру группы: MnF_7 и FeF_8 получены не были. Кислород легче окисляет многие металлы до высшей степени окисления, так как при этом необходимо меньше атомов O, что стерически более выгодно. Высшая степень окисления +7 у марганца проявляется в перманганатах, например перманганате калия $KMnO_4$. Однако сообщения о существовании FeO_4 вызывают определенные сомнения.

Как видно из диаграммы Фроста (рис. 9.10), ионы хромат CrO_4^{2-}, перманганат MnO_4^- и феррат FeO_4^{2-} (см. дополнение 9.1) являются сильными окислителями, причем их сила как окислителей увеличивается от CrO_4^{2-} к FeO_4^{2-}. Эта закономерность — еще один пример уменьшения устойчивости соединений элементов 6-й, 7-й и 8-й групп в высших степенях окисления. Трудность достижения максимальной степени окисления для элементов правее хрома подтверждается также тем, что при окислении MnO_2 на воздухе в расплаве щелочи KOH образуется темно-зеленое вещество — манганат калия K_2MnO_4, где присутствует Mn(VI). Диспропорционирование иона MnO_4^{2-} в кислых водных растворах приводит к образованию оксида марганца(IV) MnO_2 и темно-фиолетового перманганат-иона MnO_4^-, содержащего Mn(VII):

$$3MnO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2MnO_4^-(aq) + MnO_2(тв.) + 2H_2O(ж.)$$

Соединения железа со степенью окисления +8 в растворе не получены.

Степень окисления, соответствующая номеру группы, может быть достигнута только для металлов левой части d-блока.

Дополнение 9.1. ***Получение дихромата***

Для получения оксоанионов Cr(VI) минерал хромит $FeCr_2O_4$, который содержит Fe(II) и Cr(III), растворяют в расплавленном гидроксиде калия и окисляют кислородом воздуха:

$$FeCr_2O_4(тв.) + 6KOH(ж.) + \frac{5}{2}O_2(г.) \longrightarrow K_2FeO_4(расплав) + 2K_2CrO_4(расплав) + 3H_2O(г.)$$

В этом процессе железо и хром переходят в состояние со степенью окисления +6 (CrO_4^{2-}, FeO_4^{2-}), что для хрома соответствует номеру группы, а для железа — нет. Растворение в воде и последующая фильтрация приводят к образованию раствора двух оксоанионов. Эти ионы можно разделить, принимая во внимание то, что Fe(VI) является значительно более сильным окислителем в кислой среде, чем Cr(VI). Подкисление приводит к восстановлению FeO_4^{2-} и, с другой стороны, превращению CrO_4^{2-} в $Cr_2O_7^{2-}$, что является обычной

кислотно-основной реакцией, а не окислительно-восстановительной, как в случае железа (VI):

$$2FeO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 3O_2(г.) + 2H_2O(ж.)$$

окислительно-восстановительная реакция

$$2CrO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow O_3CrOCrO_3^{2-}(aq) + H_2O(ж.)$$

кислотно-основная реакция

б) Изменение устойчивости соединений металлов в высшей степени окисления в пределах группы

В группах с 4-й по 10-ю устойчивость соединений элементов в высших степенях окисления увеличивается при переходе сверху вниз по группе, причем разница наиболее значительна между элементами первых двух рядов d-блока. Эту закономерность для 6-й группы иллюстрирует рис. 9.11. Следует отметить, что, поскольку точки, соответствующие на диаграмме Mo(VI) и W(VI), находятся ниже, чем точка Cr(VI) в форме $H_2Cr_2O_7$, молибден и вольфрам в высшей степени окисления более устойчивы, чем хром. Относительное расположение на диаграмме Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) подтверждает замечание о большой разнице в устойчивости соединений $3d$- и $4d$-элементов.

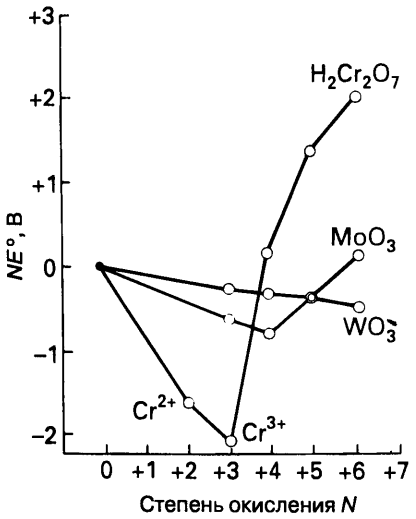


Рис. 9.11. Диаграмма Фроста для группы хрома (6-я группа) в кислой среде (pH 0).

Бóльшая устойчивость соединений тяжелых d-металлов в высших степенях окисления видна также из составов их галогенидов (табл. 9.4). Предельные составы фторидов MnF_4, TcF_6 и ReF_7 указывают на бóльшую легкость окисления $4d$- и $5d$-металлов. Гексафториды получены для тяжелых элементов от 6-й до 10-й группы, например PtF_6. Гексафторид вольфрама WF_6 не является

Таблица 9.4. Бинарные галогениды d-элементов в высших степенях окисления[а)]

Группа							
4	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*
TiI_4	VF_5	CrF_5[б)]	MnF_4	$FeBr_3$	CoF_3	NiF_4	$CuBr_2$
ZrI_4	NbI_5	$MorF_6$	$TcCl_6$	RuF_6	RhF_6	PdF_4	AgF_3
HfI_4	TaI_5	WBr_6	ReF_7	OsF_6	IrF_6	PtF_6	$AuCl_6$

[а)] Приведены формулы галогенидов с наименее электроотрицательным галогеном, в которых металл имеет высшую степень окисления.
[б)] CrF_6 существует несколько дней при комнатной температуре в контейнерах из монеля, устойчивых к действию фтора и фторидов.

сколько-нибудь значительным окислителем, что согласуется с общей закономерностью устойчивости соединений металлов в высших степенях окисления. Однако окислительный характер гексафторидов увеличивается направо по ряду, и PtF_6 уже настолько сильный окислитель, что переводит O_2 в O_2^+:

$$O_2(г.) + PtF_6(тв.) \longrightarrow [O_2][PtF_6](тв.)$$

Способность к проявлению высшей степени окисления не коррелирует с легкостью окисления компактного металла до промежуточных степеней окисления. Например, железо легко окисляется ионами водорода H^+ в стандартных условиях:

$$Fe(тв.) + 2H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(г.) \qquad (E^\circ = +0{,}44\ В)$$

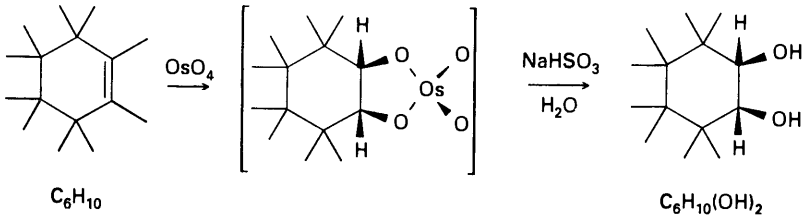
Однако, как уже было отмечено, не найдено такого окислителя, который мог бы окислить железо в растворе до степени окисления, соответствующей номеру группы. Два более тяжелых металла 8-й группы (рутений и осмий) не могут быть окислены ионами H^+ в кислых водных растворах:

$$Os(тв.) + 2H_2O(ж.) \longrightarrow OsO_2(тв.) + 2H_2(г.) \quad (E^\circ = -0{,}65\ В)$$

В то же время их можно окислить кислородом до степени окисления +8 с образованием RuO_4 и OsO_4:

$$Os(тв.) + 2O_2(г.) \longrightarrow OsO_4(тв.)$$

Тетраоксиды рения и осмия — легкоплавкие, легколетучие токсичные соединения с молекулярной структурой, которые используются в качестве селективных окислителей. Например, оксид осмия(VIII), как и перманганат-ион, применяется для окисления алкенов до диолов:



Диаграммы Фроста для положительных степеней окисления молибдена и, особенно, вольфрама близки к горизонтальным линиям (рис. 9.11). Такой вид диаграммы показывает, что эти элементы не стремятся к образованию ионов M(III), столь характерных для хрома. Для молибдена и вольфрама известны моноядерные комплексы со степенями окисления металла +2, +3, +4, +5 и +6. Биядерные и полиядерные комплексы этих элементов в степенях окисления +2 и +3 со связями M–M достаточно многочисленны и детально будут рассмотрены позже.

В группах с 4-й по 10-ю устойчивость соединений металлов в высших степенях окисления увеличивается вниз по группе, причем наибольшая разница между членами первых двух рядов *d*-элементов.

в) Изменение координационных чисел в пределах групп

Как и следовало ожидать из сравнения атомных и ионных радиусов, 4*d*- и 5*d*-элементы имеют бóльшие координационные числа, чем их аналоги из 3*d*-ряда. Эту закономерность можно проиллюстрировать составами фторидных и цианидных комплексов металлов начала *d*-блока (табл. 9.5). Следует отметить, что 3*d*-элементы начала ряда образуют с маленьким ионом F^- шестикоординационные комплексы, тогда как большие по размеру ионы 4*d*- и 5*d*-металлов в тех же степенях окисления имеют координационные числа семь и девять. Октацианомолибдат иллюстрирует склонность к образованию высококоординационных комплексов с компактными лигандами. Такой комплекс легко можно восстановить электролитически или химически:

$$[Mo(CN)_8]^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow [Mo(CN)_8]^{4-}(aq) \qquad (E^\circ = +0{,}73\ В)$$

4*d*- и 5*d*-Элементы имеют бóльшие координационные числа по сравнению со своими соседями из 3*d*-ряда.

Таблица 9.5. Координационные числа *d*-металлов начала блока во фторидных и цианидных комплексах

	Комплекс (координационное число) для групп		
	3	*4*	*5*
3*d*	$[NH_4]_3[ScF_6]$ (6)	$Na_2[TiF_6]$ (6)	$K[VF_6]$ (6); $K_2[V(CN)_7]\cdot 2H_2O$ (7)
4*d*	$NaYF_9$ (9)	$Na_3[ZrF_7]$ (7)	$K_2[NbF_7]$ (7); $K_5[Nb(CN)_8]$ (8)
5*d*	$NaLaF_9$ (9)	$Na_3[HfF_7]$ (7)	$K_3[TaF_8]$ (8)

г) Моноядерные оксокомплексы

Кислород присутствует в воде, в атмосфере и как донорный атом во многих органических молекулах, поэтому неудивительно, что кислородсодержащие лиганды играют важную роль в химии металлов. В основном это касается химически жестких металлов левой части *d*-блока в высоких степенях окисления.

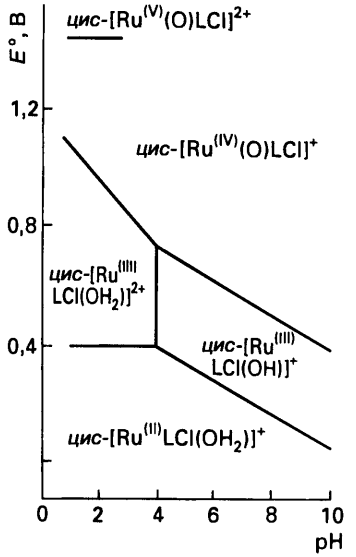


Рис. 9.12. Диаграмма Пурбэ для *цис*-$[RuLCl(H_2O)]^{2+}$ и родственных комплексов. Лиганд L тетрадентатный, его структура изображена на схеме (**6**) [*Li C.-K., Tang W.-T., Chi C.-M., Wong K.-Y., Wang R.-J. Mak T. C. W.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1909 (1991)].

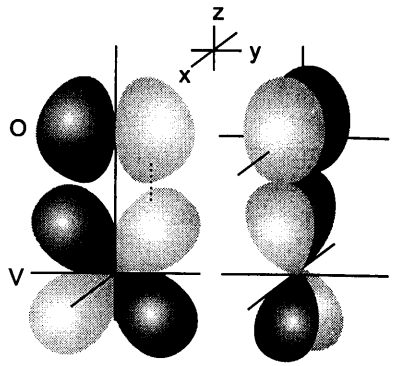


Рис. 9.13. Схема (*d*–*p*) π-перекрывания между кислородом и ванадием в ванадил-ионе VO^{2+}. Принято считать, что неметалл кислород имеет степень окисления −2, а ванадий — +4. С этой точки зрения, обе электронные пары в двух π-связях предоставляются кислородом на d_{zx}- и d_{yz}-орбитали металла.

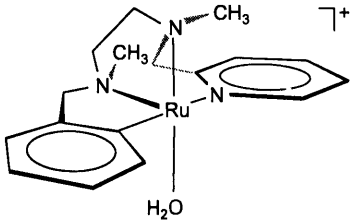
Темой этого раздела является оксо-лиганд и его способность стабилизировать высокие степени окисления металлов. Другой важный вопрос — взаимосвязь между лигандами O^{2-} и H_2O в кислотно-основных равновесиях. Рассматриваются также комплексы с лигандами, изоэлектронными O^{2-}.

Металлы в высоких степенях окисления обычно существуют в водных растворах в виде оксоанионов, в качестве примеров можно привести перманганат MnO_4^-, содержащий Mn(VII), и хромат CrO_4^{2-}, содержащий Cr(VI). Те же металлы в низких степенях окисления присутствуют в водных растворах в виде простых акваионов, например $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ для Mn(II) и Cr(II) соответственно.

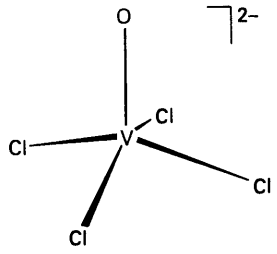
Образованию оксо-, а не аквакомплексов способствует высокое значение pH. Понять влияние pH нетрудно: ион OH^- в растворе стремится отнять протон от лиганда H_2O. Существование металлов в низких степенях окисления в виде акваионов можно объяснить относительно небольшим эффектов смещения электронов от атомов кислорода молекул воды к катиону. В результате акваионы являются слабыми донорами протонов. Атомы металла в высокой степени окисления оттягивают электронную плотность от связанных с ними атомов O и таким образом увеличивают кислотность (по Брёнстеду) лигандов H_2O и OH^-.

Взаимосвязь pH среды и степени окисления удобно представлять в виде диаграмм Пурбэ (разд. 6.10). На рис. 9.12 приведен пример такой диаграм-

мы для комплекса рутения, содержащего стабилизирующий тетрадентатный лиганд L, который позволяет сохранять одну и ту же геометрию комплекса в широком диапазоне условий. Аквакомплекс *цис*-$[RuLCl(OH_2)]^+$(**6**) в растворе при pH 2 устойчив вплоть до потенциала +0,40 В. Выше этого потенциала происходит простое окисление, т. е. удаление одного электрона, с образованием комплекса *цис*-$[RuLCl(OH_2)]^{2+}$. При более сильном окислении (при +0,95 В) и при pH 2 происходит одновременно и окисление, и депротонирование с образованием оксокомплекса Ru(IV) *цис*-$[Ru(O)LCl]^+$. При еще больших потенциалах (выше +1,4 В) окисление приводит к образованию *цис*-$[Ru(O)LCl]^{2+}$. Как уже отмечалось, в более щелочных растворах происходит депротонирование воды и образуются оксо- и гидроксокомплексы. Так, при pH 8 Ru(III) существует в виде гидроксокомплекса *цис*-$[RuLCl(OH)]^+$, который переходит в оксокомплекс Ru(IV) при более низких значениях потенциала, чем необходимо для перехода Ru(III) — Ru(IV) при pH 2.



6 *цис*-$[RuLCl(OH_2)]^+$



7 $[VOCl_4]^{2-}$

Таблица 9.6. Некоторые монооксо- и диоксокомплексы

Группа	*Элемент*	*Структура*	*Формула*
5	V(IV),d^1	Квадратно-пирамидальная	$[V(O)(acac)_2]$, $[V(O)Cl_4]^{2-}$
	V(V),d^0	*цис*-Октаэдрическая	$[V(O)_2(OH_2)_4]^+$
6	Mo(VI),d^0; W(VI),d^0	Тетраэдрическая	$[M(O)_2(Cl)_2]$
7, 8	Re(V),d^2; Os(VI),d^2	*транс*-Октаэдрическая	$[Re(O)_2(py)_4]^+$
			$[Re(O)_2(CN)_4]^{3-}$
			$[Os(O)_2Cl_4]^{2-}$

Примеры комплексов, содержащих оксо-лиганд, приведены в табл. 9.6. Известно много комплексов, содержащих ванадил-ион VO^{2+}, где ванадий находится в предпоследней степени окисления +4. Комплексы ванадила обычно содержат еще четыре лиганда и имеют структуру квадратной пирамиды (**7**). Многие из этих комплексов с конфигурацией центрального иона d^1 окрашены в синий цвет (результат $d-d$-перехода). Они могут содержать шестой слабо связанный лиганд в *транс*-положении относительно оксо-лиганда. В соединении $[VO(acac)_2]$ связь V—O в ванадиле (1,58 Å) является короткой по сравнению с четырьмя связями V—O с атомами кислорода ацетилацетона (1,97 Å). Ко-

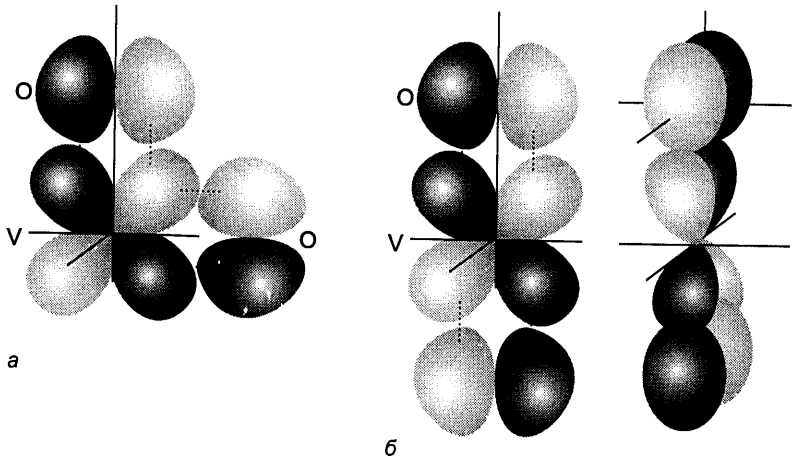


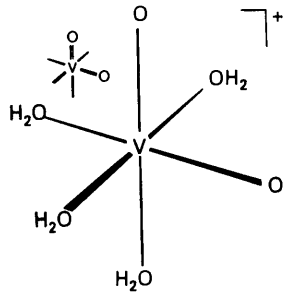
Рис. 9.14. Сравнение между *цис-* и *транс*-положениями оксо-лигандов, связанных с ванадием. **а** — В *цис*-конфигурации атом металла использует только одну d-орбиталь для связи с π-орбиталями атомов кислорода. **б** — При *транс*-конфигурации две d-орбитали ванадия могут образовывать π-связи с двумя кислородными атомами.

роткая связь в комплексах ванадила и высокие волновые числа (940–980 $см^{-1}$) полос, относящихся к валентным колебаниям VO, являются серьезным доказательством повышения кратности связи V—O за счет донорно-акцепторного взаимодействия свободной пары электронов кислорода и центрального иона ванадия. На рис. 9.13 показано такое $(d-p)\pi$-перекрывание, присутствующее в кратной связи V—O; $(4p-p)$-перекрывание также может давать значительный вклад. Такая прочная кратная связь с кислородом объясняет *транс*-влияние оксо-лиганда, которое осложняет присоединение в *транс*-положение относительно O[1)].

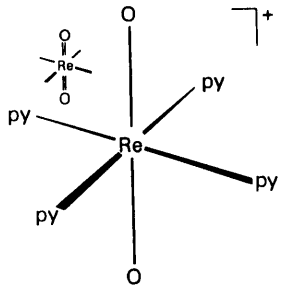
Ванадий в высшей степени окисления образует многочисленные оксосоединения, в том числе много полиоксоанионов, которые обсуждаются ниже. Простейший оксокомплекс $[V(OH_2)_4(O)_2]^+$ существует в кислой среде и образуется при растворении в воде умеренно растворимого пентаоксида ванадия V_2O_5. Этот бледно-желтый комплекс имеет *цис*-строение (**8**). Здесь опять проявляется *транс*-влияние лиганда O^{2-}. *цис*-Конфигурация уменьшает конкуренцию оксо-лигандов за образование π-связи с атомом ванадия. Как показано на рис. 9.14, два лиганда O^{2-} при *транс*-положении могут образовывать π-связь с двумя d-орбиталями, а в *цис*-положении атом металла может предоставить в общее пользование только одну орбиталь.

В отличие от структуры комплекса $[V(OH_2)_4(O)_2]^+$, в котором ион металла имеет конфигурацию d^0, существует много *транс*-диоксокомплексов для ионов с конфигурацией d^2, в частности для Re(V) и Os(VI) (**9**). Примеры таких соеди-

[1)] О *транс*-влиянии оксо-лигандов см. обзор [*Shustorovitch E. M., Pori-Koshits M. A.*, Coord. Chem. Rev., **17**, 1 (1975)]. Краткий обзор и теоретическое обоснование этого эффекта см. в [*Bersuker I. B.*, Electronic structure and properties of transition metal compounds. Wiley, New York, 1996, p. 473].



8 $[V(OH_2)_4(O)_2]^+$



9 $[Re(py)_4(O)_2]^+$

нений представлены в табл. 9.6. Возможно, эта геометрия предпочтительна, так как при *транс*-конфигурации есть свободная достаточно низкая по энергии орбиталь, которая может быть занята двумя d-электронами. Согласно этому объяснению, возможность избежать дестабилизирующего влияния d^2-электронов компенсирует неблагоприятный эффект, связанный с конкуренцией двух оксо-лигандов при образовании π-связи с атомом V.

Переход от аква-лигандов к оксо-лигандам происходит предпочтительней при больших значениях pH среды и для высоких степеней окисления центрального атома. В комплексах ванадия в степенях окисления +4 и +5 *транс*-положение относительно оксо-лиганда может быть свободно или занято слабым лигандом.

д) Алкилидиновые и нитридокомплексы

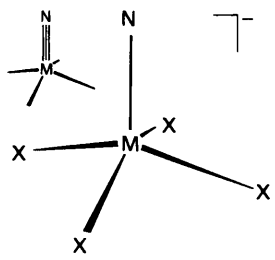
Лиганды N^{3-} и RC_2^- изолобальны иону O^{2-} и так же, как он, образуют прочную связь с металлами и обладают сильным *транс*-влиянием. Очень реакционноспособное соединение $(Me_3CO)_3W{\equiv}W(OCMe_3)_3$ разрушает связь C≡N в фенилцианиде и образует соединения с нитридо- и алкилидин-лигандами:

$$(Me_3CO)_3W{\equiv}W(OCMe_3)_3 + PhC{\equiv}N \rightarrow (Me_3CO)_3W{\equiv}CPh + (Me_3CO)_3W{\equiv}N$$

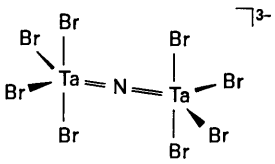
Следует подчеркнуть, что в ходе этой реакции происходит разрыв достаточно прочной связи C≡N (890 кДж/моль), так что энтальпии связей W≡C и W≡N должны быть достаточно большими[1)].

В алкилидиновых и нитридокомплексах связи M−C и M−N короткие, что предполагает наличие кратной связи металл—лиганд (как и в оксокомплексах). Подобно оксо-лигандам, эти частицы ослабляют связь металл—лиганд, находящуюся в *транс*-положении. Это влияние меняется следующим образом: RC≡ > N≡ > O=, что связано с конкуренцией за дативное π-взаимодействие с d-орбиталями металла.

[1)] О разрушении тройных связей вольфрам—вольфрам ацетиленом и нитрилами с образованием алкилидиновых и нитридокомплексов см. [*Schrock R. R., Listmann M. L., Sturgeoff L. G.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 4291 (1982)].



10 $[M(N)X_4]^-$



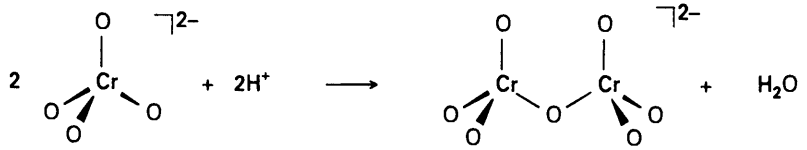
11 $[Ta_2(N)Br_8]^{3-}$

Много нитридокомплексов известно для элементов 5-й — 8-й групп. Они особенно многочисленны для молибдена и вольфрама в 6-й группе, рения в 7-й и рутения и осмия в 8-й. Квадратно-пирамидальные комплексы с формулой $[MNX_4]^-$ известны для M(VI), где M = Mo, Re, Ru, Os, а X = F, Cl, Br и (в некоторых случаях) I. В этих структурах (**10**) связь M≡N короткая (от 1,57Å до 1,66 Å). Иногда происходит присоединение шестого лиганда, но образующаяся связь слабая и длинная, как и в случае обсуждавшихся ранее оксокомплексов. Существуют примеры соединений со связью M=N=M, например $[Ta_2NBr_8]^{3-}$ (**11**). Однако азотные аналоги полиоксометаллатов, описанных ниже, пока неизвестны.

Кратную связь M≡L обычно образуют d-металлы начала ряда в высоких степенях окисления, такие связи уменьшают прочность связи лиганда в *транс*-положении.

е) Полиоксометаллаты

Полиоксометаллаты — это оксоанионы, содержащие более одного атома металла. При низких значениях pH за счет протонирования оксо-лигандов образуются молекулы воды, которые могут отщепляться от центрального атома, что далее приводит к конденсации моноядерных оксометаллатов. Широко известный пример такой реакции — это взаимодействие щелочного раствора хромата желтого цвета с избытком кислоты, что приводит к образованию оранжевого раствора дихромата:



$$2CrO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(ж.)$$

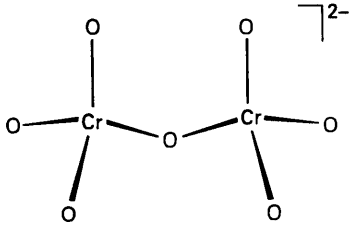
В сильнокислых растворах образуются более длинные цепи, в которых ионы Cr(VI) связаны кислородными мостиками. При образовании полиоксоанионов

Cr(VI) кислородные тетраэдры могут объединяться только вершинами: соединение ребрами и гранями привело бы к слишком близкому расположению центральных атомов. В то же время обнаружено, что пяти- и шестикоординационные оксоанионы, которые характерны для 4*d*- и 5*d*-металлов, могут объединяться как вершинами, так и ребрами. Это приводит к большему разнообразию соответствующих полиоксометаллатов, чем в случае 3*d*-металлов.

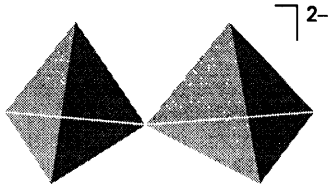
4	5	6	7
Ti	$V^{(IV,V)}$	$Cr^{(VI)}$	Mn
Zr	$Nb^{(V)}$	$Mo^{(VI)}$	Tc
Hf	$Ta^{(V)}$	$W^{(VI)}$	Re

Рис. 9.15. *d*-Элементы, образующие полиоксометаллаты. Наибольшее разнообразие демонстрируют элементы, выделенные фоном.

Соседи хрома в 5-й и 6-й группах образуют шестикоординационные полиоксокомплексы (рис. 9.15). В 5-й группе наиболее многочисленны полиоксометаллаты ванадия, в основном это комплексы V(V), в некоторых таких соединениях встречается V(IV) или смешанная степень окисления V(IV)–V(V). Короче говоря, образование полиоксометаллатов наиболее характерно для ванадия(V), молибдена(VI) и вольфрама(VI).

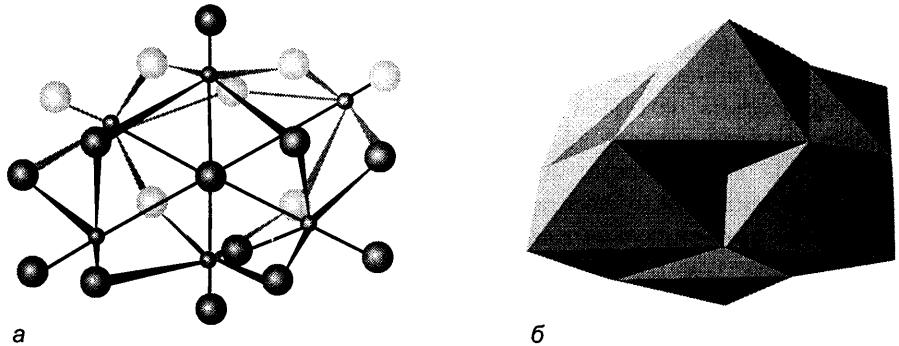


12 $[Cr_2O_7]^{2-}$



13 $[Cr_2O_7]^{2-}$

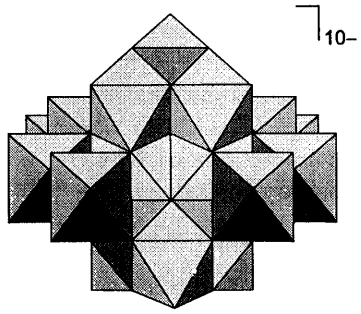
Часто удобно представлять структуру полиоксометаллатов в виде полиэдров, считая, что атом металла находится в центре, а атомы кислорода — в вершинах. Например, строение дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$ можно представить как традиционным способом (**12**), так и с помощью полиэдров (**13**). Подобным образом на рис. 9.16 представлена структура M_6O_{19} таких ионов, как $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ и $[W_6O_{19}]^{2-}$. Эти ионы содержат концевые атомы O, которые направлены наружу от каждого атома металла, и два типа мостиковых атомов кислорода: связывающих два атома металла M–O–M и один «гиперкоординированный» атом O, находящийся в центре структуры и принадлежащий всем шести металлическим атомам. При другом способе изображения эта структура состоит из шести октаэдров MO_6, каждый из которых имеет общие грани с четырьмя соседними. По симметрии структура M_6O_{19} относится к точечной группе O_h. Другим примером полиоксометаллат-иона



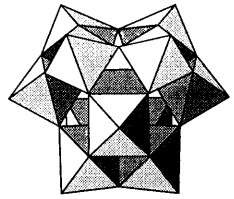
а *б*

Рис. 9.16. Строение иона $[Mo_6O_{19}]^{2-}$: ***а*** — традиционное изображение; ***б*** — представление с помощью полиэдров (6 октаэдров, сочлененных ребрами).

является $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (**14**), который, как видно из формулы, протонирован. Реакции с переносом протонов характерны для полиоксометаллатов и могут протекать одновременно с реакциями конденсации — диссоциации[1].



14 $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$



15 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$

Полиоксоанионы могут быть получены тщательным подбором концентраций и pH растворов[2]. Например, полиоксомолибдаты и полиоксовольфраматы получают подкислением простых молибдатов и вольфраматов:

$$6[MoO_4]^{2-}(aq) + 10H^+(aq) \rightleftharpoons [Mo_6O_{19}]^{2-}(aq) + 5H_2O(ж.)$$

$$8[MoO_4]^{2-}(aq) + 12H^+(aq) \rightleftharpoons [Mo_8O_{26}]^{4-}(aq) + 6H_2O(ж.)$$

Помимо многочисленных полиоксомолибдатов и полиоксовольфраматов существует еще большой класс **гетерополиоксометаллатов**, содержащих кроме молибдена и вольфрама еще такие гетероатомы, как фосфор, мышьяк и

[1] *Day V. W., Klemperer W. G.*, «Metal oxide chemistry in solution: the early transition metal polyoxyanions». Science, **228**, 533 (1985).

[2] В качестве отличных обзоров по этой теме можно рекомендовать [*Pope M. T.* Heteropoly and isopoly oxometallates. Springer, Berlin, 1983; Comprehensive coordination chemistry, Vol. 3. Pergamon Press, Oxford, 1987; *Fope M. T.*, «Polyoxoanions». In.: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Wiley, New York, 1994, p. 3361].

другие. Например, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ содержит тетраэдр PO_4^{3-}, атомы кислорода которого также принадлежат окружающим его октаэдрам MoO_6 (**15**). Общая формула таких ионов — $[X(n+)Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, где $(n+)$ означает степень окисления гетероатома, которым может быть As(V), Si(IV), Ge(IV) или Ti(IV). Еще большее разнообразие наблюдается в аналогичных гетерополисоединениях вольфрама. Гетерополимолибдаты и гетерополивольфраматы могут подвергаться одноэлектронному восстановлению без изменения структуры, приобретая при этом ярко-синюю окраску. Окраска появляется из-за возбуждения добавленного электрона от атома Mo(V) или W(V) на ближайший уровень Mo(VI) или W(VI).

В высших степенях окисления металлы 5-й и 6-й групп легко образуют полиоксо- и гетерополиоксосоединения.

9.8. Промежуточные степени окисления

Большинство катионов M^+ d-металлов диспропорционируют на M и M^{2+} из-за достаточно прочной связи в твердых металлах. Однако большинство благородных металлов — медь, серебро, золото — образуют много солей, содержащих ион M^+, а для серебра соединения Ag^+ наиболее устойчивы. Для остальных d-элементов низшей степенью окисления в соединениях, существующих в водных растворах и содержащих жесткие лиганды, обычно является степень окисления +2. Исключения составляют соединения со связями металл–металл и металлоорганические соединения, такие, как карбонилы $Ni(CO)_4$ и $Mo(CO)_6$, в которых степень окисления металла равна нулю (см. гл. 16).

а) Степень окисления +2 у 3d-металлов

Двухзарядные гидратированные ионы $M^{2+}(aq)$ (октаэдрические комплексы $[M(OH_2)_6]^{2+}$) играют важную роль в химии 3d-металлов. Многие из этих ионов окрашены, что объясняется d–d-переходами в видимой области спектра. Так, $Mn^{2+}(aq)$ имеет бледно-розовую окраску, $Fe^{2+}(aq)$ — бледно-зеленую, $Co^{2+}(aq)$ — розовую, $Ni^{2+}(aq)$ — зеленую, а $Cu^{2+}(aq)$ — голубую.

Устойчивость соединений 3d-металлов в степени окисления +2 увеличивается слева направо вдоль периода. Например, среди представителей начала ряда $Sc^{2+}(aq)$ (3-я группа) неизвестен, а $Ti^{2+}(aq)$ (4-я группа) получить достаточно трудно. Для 5-й и 6-й групп $V^{2+}(aq)$ и $Cr^{2+}(aq)$ термодинамически неустойчивы и могут быть окислены ионами водорода H^+:

$$2V^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2V^{3+}(aq) + H_2(г.) \qquad (E^\circ = +0{,}26\ В)$$

Однако из-за малой скорости выделения H_2 с растворами этих двухзарядных ионов можно работать в отсутствие воздуха, что делает их удобными восстановителями. Ионы M^{2+} 3d-элементов, следующих за хромом (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+}), устойчивы по отношению к реакции с водой, только Fe^{2+} окисляется на воздухе. Для никеля и меди устойчивы только акваионы M^{2+}. Последнее утверждение справедливо и для кобальта, поскольку $Co^{3+}(aq)$ восстанавливается до $Co^{2+}(aq)$ водой:

$$4Co^{3+}(aq) + 2H_2O(ж.) \rightarrow 4Co^{2+}(aq) + O_2(г.) + 4H^+(aq) \qquad (E^\circ = +0{,}69\ В)$$

Увеличение устойчивости ионов металлов в низких степенях окисления в правой части d-блока можно объяснить общим увеличением энергии ионизации слева направо вдоль периода (разд. 1.8).

Вода является неблагоприятной средой для многих ионов металлов из-за своей способности быть окислителем, поэтому многие ионы M^{2+} известны в твердых веществах, а не в растворах. Например, $TiCl_2$ может быть получен восстановлением $TiCl_4$ гексаметилдисиланом:

$$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3(ж.) + TiCl_4(ж.) \rightarrow TiCl_2(тв.) + 2(CH_3)_3SiCl(ж.)$$

Под действием воды и воздуха дихлорид титана окисляется. За исключением $ScCl_2$, дигалогениды хорошо описываются структурами, содержащими изолированный ион M^{2+} (табл. 9.7). Как видно из таблицы, фториды имеют структуру типа рутила (разд. 2.9), а большинство более тяжелых галогенов образуют слоистые структуры, причем в обоих случаях металл находится в октаэдрическом окружении. Такое изменение в структуре понятно, так как структура рутила соответствует ионным соединениям, а слоистая — более ковалентным. Галогениды со связью металл–металл ($ScCl_2$ и дигалогениды 4d- и 5d-элементов) рассматриваются в разд. 9.9.

Двухзарядные ионы 3d-металлов образуют четырехкоординационные комплексы с галогенид-ионами, например коричнево-желтый $[NiBr_4]^{2-}$. Интенсивность поглощения таких тетраэдрических комплексов сильнее, чем у обычных аквакомплексов, так как отсутствие центра симметрии в тетраэдрическом окружении означает, что d–d-переходы разрешены. Структура $[CuX_4]^{2-}$ является искаженной, так как тетраэдрическая конфигурация d^9 имеет вырожденные орбитали и потому подвержена искажению Яна—Теллера (разд. 7.5). Магнитные моменты тетрагалогенидных комплексов 3d-металлов указывают на то, что все они высокоспиновые; это хорошо согласуется с малым расщеплением энергетических уровней в тетраэдрическом поле лигандов.

Таблица 9.7. Структуры дигалогенидов 3d-металлов[а)]

	Ti	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*
F	R	R[б)]	R[б)]	R	R	R	R[б)]	
Cl	L	L	R[б)]	L	L	L	L	L
Br	L	L	L	L	L	L	L	L
I	L	L	L	L	L	L	L	L

[а)] R — рутил; L — слоистая структура (CdI_2, $CdCl_2$ или родственные структуры).
[б)] Структура искажена относительно идеальной.
[*Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 91]

Таблица 9.8. Монооксиды *d*-элементов

	Группы						
	4	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
Структура NaCl (выделены)	**Ti** **Zr**	**V**		**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni** Pd[a)]

[a)] Структура PtS (плоская квадратная, КЧ атома металла 4).
[*Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 243]

Для многих 3*d*-металлов известны монооксиды (табл. 9.8) Они имеют структуру NaCl, что обычно характерно для ионных соединений, но их свойства, которые более детально рассмотрены в гл. 18, указывают на значительные отклонения от простой ионной модели $M^{2+}O^{2-}$. Например, TiO обладает металлической проводимостью, а в FeO всегда наблюдается дефицит железа. Монооксиды элементов начала 3*d*-ряда — сильные восстановители. Так, TiO легко окисляется водой и воздухом, а MnO используют в лабораториях для удаления примеси кислорода из инертных газов до уровня миллиардных долей.

Степень окисления +2 характерна для 3*d*-металлов правой части *d*-блока. Устойчивость акваионов M^{2+} к окислению водой и воздухом уменьшается к началу периода.

Пример 9.2. ***Закономерности в окислительно-восстановительных свойствах d-элементов.***
Основываясь на закономерностях изменения свойств 3*d*-элементов, предположите, какие ионы M^{2+} могут быть восстановителями в водном растворе, напишите уравнение реакции одного из этих ионов с кислородом в кислой среде.

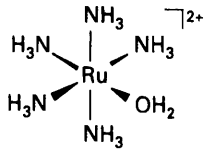
Ответ. Поскольку соединения со степенью окисления металла +2 наиболее устойчивы для элементов конца 3*d*-ряда, сильными восстановителями должны быть ионы металлов начала периода, т. е. $Ti^{2+}(aq)$, $V^{2+}(aq)$ и $Cr^{2+}(aq)$. Ион $Fe^{2+}(aq)$ — слабый восстановитель, а ионы $Co^{2+}(aq)$, $Ni^{2+}(aq)$ и $Cu^{2+}(aq)$ не окисляются в водном растворе. Диаграмма Латимера для железа показывает, что в кислом водном растворе частицей с высшей возможной степенью окисления является ион Fe^{3+}.

$$Fe^{3+} \xrightarrow{+0{,}77} Fe^{2+} \xrightarrow{-0{,}44} Fe$$

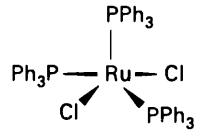
Уравнение реакции записывается следующим образом:

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(г.) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(ж.)$$

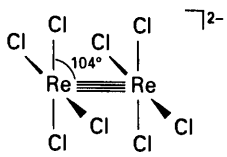
Вопрос 9.2. Используя диаграмму Латимера из приложения 2, определите степень окисления ванадия и формулу соединения, которое термодинамически выгодно при окислении V^{2+} кислородом в кислом водном растворе.



16 $[Ru(OH_2)(NH_3)_5]^{2+}$



17 $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$



18 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (D_{4h})

б) Степень окисления +2 у 4*d*- и 5*d*-элементов

В противоположность 3*d*-металлам 4*d*- и 5*d*-элементы очень редко образуют простые ионы $M^{2+}(aq)$. Существует только несколько примеров таких ионов — это $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$. Однако 4*d*- и 5*d*-металлы образуют много комплексов M(II) с другими лигандами (не водой), в том числе очень устойчивые октаэдрические комплексы при конфигурации центрального атома d^6 (**16**) и достаточно редкие квадратно-пирамидальные d^6-комплексы с объемными лигандами (**17**)[1)]. Палладий(II) и платина(II) (конфигурация d^8) входят в состав многих плоских квадратных комплексов, например $[PtCl_4]^{2-}$, которые описаны в разд. 9.10. Комплекс Ru(II), изображенный на схеме (**16**), получают восстановлением цинком $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в присутствии аммиака. Это соединение является начальным продуктом при синтезе ряда пентааммиинных комплексов рутения(II) с π-акцепторами (например, CO) в качестве шестого лиганда:

$$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}(aq) + L(aq) \rightarrow [Ru(NH_3)_5L]^{2+}(aq) + H_2O(ж.)$$
$$(L = CO,\ N_2,\ N_2O)$$

Такие пентааммиинные комплексы рутения и родственного ему осмия являются сильными π-донорами, и следовательно, они образуют прочные соединения с π-акцепторами типа CO и N_2. В комбинации с ионами 4*d*- и 5*d*-металлов аммиак является лигандом сильного поля, поэтому конфигурация комплекса — t_{2g}^6. Электроны на двух t_{2g}-орбиталях имеют π-симметрию относительно связи M—CO и могут образовывать дативную связь с этим π-акцепторным лигандом[2)].

Комплексы M(II) с σ-донорными лигандами обычно образуют 3*d*-элементы, для 4*d*- и 5*d*-металлов такие комплексы менее характерны, они чаще образуют комплексы с π-акцепторами.

[1)] *Hoffman P. R. Caultonm K. G.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 4221 (1975).

[2)] Обозначение t_{2g}, строго говоря, применяется при описании комплексов с симметрией O_h, здесь оно применено для упрощения обсуждения. Более точно в группе C_{4v} орбитали обозначаются b_2 и e, а конфигурация — $b_2^2e^4$; π-связь образуют e-электроны.

9.9. Соединения *d*-элементов со связями металл–металл

Отличительной чертой соединений металлов левой части *d*-блока в низких степенях окисления является наличие в них связей металл—металл (рис. 9.4)[1]. Такие кластеры стабилизируются π-донорными лигандами, например галогенидами и алкоксидами. Связи M—M могут находиться в пределах дискретного молекулярного кластера или участвовать в образовании пространственной структуры. Когда в кластере нет мостиковых лигандов, как в $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (**18**), наличие связи металл—металл не вызывает сомнения. Это соединение может быть получено восстановлением ReO_4^- обычными восстановителями типа цинка с разбавленной кислотой, однако лучшим способом его получения является взаимодействие перрената с бензилхлоридом.[2] В том случае, когда присутствуют мостиковые лиганды, необходимы тщательные исследования (обычно это измерения магнитных свойств и длины связи) для доказательства наличия связи металл–металл. В гл. 16 рассмотрен обширный класс металлоорганических кластеров элементов середины и конца *d*-блока, которые стабилизируются π-акцепторными лигандами, в частности CO.

Модели связи для большинства кластерных соединений металлов так сложны, что невозможно определить с достаточной точностью прочность связи металл–металл. Однако некоторые признаки, в частности устойчивость соединений и величина силовой постоянной M—M, указывают на то, что прочность связи M—M увеличивается вниз по группе, возможно, из-за большего размера *d*-орбиталей более тяжелых атомов. Это также объясняет, почему для 4*d*- и 5*d*-элементов существует намного больше кластерных соединений, чем для 3*d*-металлов. Как показано на рис. 9.2, наиболее прочная связь металл—металл в простых веществах наблюдается для элементов 4*d*- и 5*d*-ряда, эта же закономерность сохраняется и для их соединений. Для *p*-элементов наблюдается обратная закономерность: связь элемент–элемент ослабевает при движении вниз по группе.

Не все кластеры элементов начала *d*-блока дискретны. Существует много соединений, где связи металл–металл включены в протяженные структуры, например сложные цепи в субгалогенидах скандия Sc_7Cl_{12} и Sc_5Cl_6 (рис. 9.17) и слоистые структуры типа ZrCl (рис. 9.18). В последнем соединении атомы циркония образуют два связанных между собой слоя, которые находятся в окружении слоев хлора. Как уже было отмечено, при контакте с воздухом или влагой скандий и цирконий приобретают степень окисления, равную номеру группы (+3 и +4 соответственно). Следовательно, эти соединения, содержащие связи металл–металл, могут быть получены только в отсутствие кислорода и воды. Например, ZrCl получают восстановлением тетрахлорида циркония металлическим цирконием в запаянной танталовой трубке при высоких температурах:

$$3Zr(\text{тв.}) + ZrCl_4(\text{г.}) \xrightarrow{600-800^\circ C} 4ZrCl(\text{тв.})$$

[1] *Cotton F. A. Walton R. A.*, Multiple bonds between metal atoms. Oxford University Press, New York, 1983; *Chisholm M. H.*, «The $\sigma^2\pi^4$ triple bond between molybdenum and tungsten atoms: developing the chemistry of an inorganic functional group». Angew. Chem., Int. Edn. Engl., **25**, 21 (1986); Early transition metal clusters with π-donor ligands, ed. M. H. Chisholm, VCH, Weinheim, 1995.

[2] *Border T. J., Walton R. A.*, Inorg. Synth., **23**, 116 (1985).

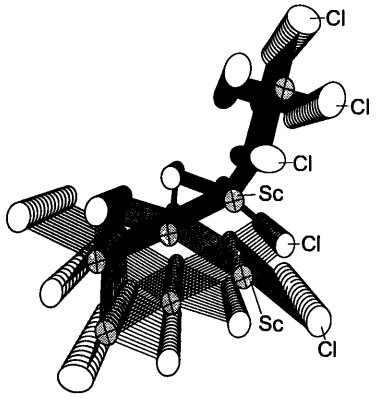


Рис. 9.17. Структура Sc_7Cl_{10}: вверху показана отдельная цепочка атомов скандия, а внизу — сочлененные цепочки [*Corbett J. D.*, Acc. Chem., Res., **14**, 239 (1981)].

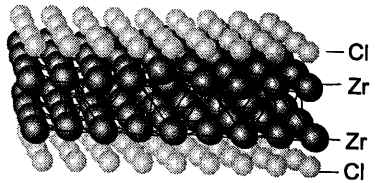


Рис. 9.18. Структура ZrCl содержит слои атомов металла, подобные гексагональным слоям в графите.

Дискретные кластеры (их отличие от твердых соединений с протяженными структурами, включающими связи M—M, уже описано) часто растворимы, и с ними можно работать в растворах. В этих кластерах π-донорные лиганды могут располагаться в одной из нескольких позиций, а именно: как концевые атомы (**19**), как мостиковые между двумя (**20**) или тремя (**21**) атомами металла. В твердых веществах кластеры могут соединяться друг с другом посредством мостиковых атомов галогена или халькогена. Например, твердое вещество с формулой $MoCl_2$ состоит из октаэдрических кластеров молибдена, связанных мостиковыми атомами хлора. Оно может быть получено в запаянной стеклянной трубке при восстановлении $MoCl_5$ в расплаве смеси $NaAlCl_4$ и $AlCl_3$ металлическим алюминием:

$$MoCl_5(\text{тв.}) + Al(\text{тв.}) \xrightarrow{NaAlCl_4/AlCl_3(\text{ж.}),\,200^\circ C} MoCl_2(\text{тв.}) + AlCl_3(\text{ж.})$$

Это соединение устойчиво к окислению в мягких условиях. При обработке соляной кислотой оно образует анионный кластер $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$. В этом кластере октаэдр из атомов молибдена окружен атомами хлора, образующими мостики с тремя атомами металла каждой грани, и, кроме того, каждый атом молибдена имеет еще концевой атом хлора (**22**). Концевые атомы хлора могут замещаться на другие галогены, алкоксиды и фосфины. Аналогичные кластеры известны и для вольфрама. Эти соединения молибдена и вольфрама могут существовать в присутствии воды и воздуха при комнатной температуре, такая устойчивость объясняется кинетическими факторами. Степень окисления металла в этих соединениях +2, следовательно, число валентных электронов



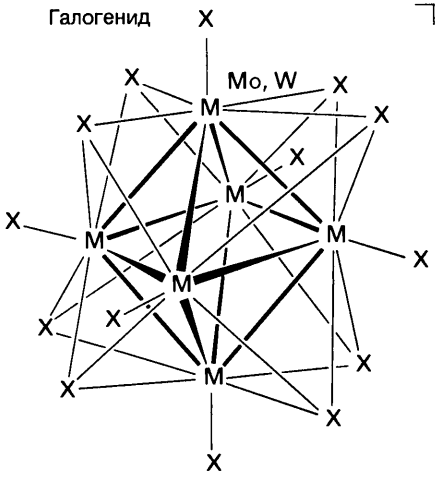
19



20



21



22 $[M_6X_{14}]^{2-}$

металла равно $(6-2)\cdot 6 = 24$. Для описанных кластеров возможно одноэлектронное окисление или восстановление.

Подобные октаэдрические кластеры известны для ниобия и тантала в 5-й группе и для циркония в 4-й группе. Кластер $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{2+}$ и его танталовый аналог имеют октаэдрический остов с мостиками хлора по ребрам и шестью концевыми лигандами (**23**). В этом случае число валентных электронов металла равно 16; эти кластеры могут быть окислены в несколько стадий. Единственным примером таких кластеров в 4-й группе является ион $[Zr_6Cl_{18}C]^{4-}$,

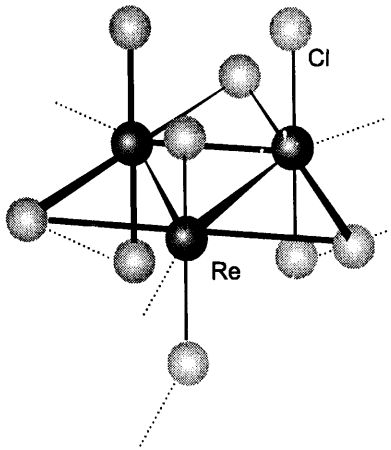
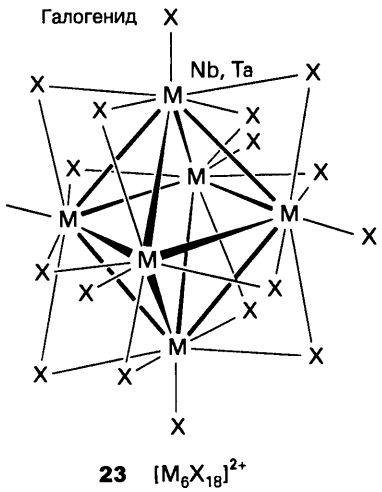
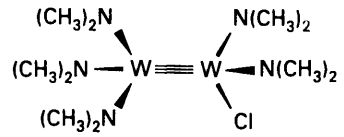


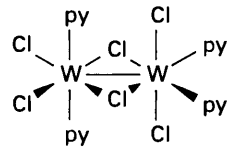
Рис. 9.19. Строение $ReCl_3$ в твердом состоянии. Пунктирными линиями показано взаимодействие атомов Cl, принадлежащих соседним кластерам.



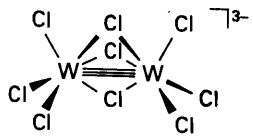
23 $[M_6X_{18}]^{2+}$



24 $[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$



25 $[W_2(py)_4Cl_6]$



26 $[W_2Cl_9]^{3-}$

который имеет такое же расположение атомов металла и хлора, а атом углерода находится в центре октаэдра.

Трихлорид рения состоит из кластеров Re_3Cl_9, слабо связанных мостиковыми атомами хлора (рис. 9.19). Это вещество является исходным продуктом для получения хорошо изученных соединений, содержащих кластер из трех атомов. Как и в случае хлорида молибдена(II), мостики между кластерами в твердом состоянии могут быть разрушены при реакции с подходящими лигандами. Например, взаимодействие Re_3Cl_9 с хлорид-ионами приводит к образованию дискретного комплекса $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$. Нейтральные лиганды, например алкилфосфины, также могут занимать эти координационные позиции и образовывать кластеры с общей формулой $Re_3Cl_9L_3$.

Известно много соединений, имеющих связь между двумя атомами металла. Наиболее обычными фрагментами таких структур являются этаноподобные структуры (**24**), два октаэдра, соединенные ребрами (**25**) или гранями (**26**), и тетрагональная призма, которая уже упоминалась для $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (**18**). Далее основное внимание будет сконцентрировано на связи, образующейся в структурах последнего типа, ее порядок может быть от единицы до четырех.

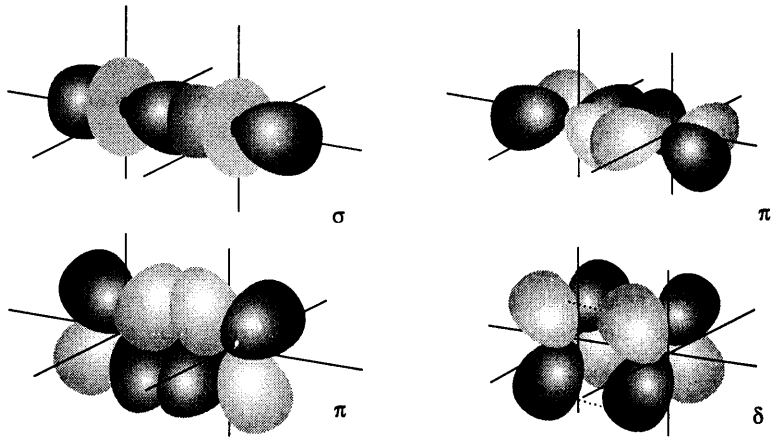


Рис. 9.20. Происхождение σ-, π- и δ-связывания между двумя атомами d-металла, расположенными вдоль оси z. Показаны только связывающие комбинации.

Как показано на рис. 9.20, σ-связь между двумя атомами металла может образовываться при перекрывании d_{z^2}-орбиталей каждого атома, π-связи образуются при перекрывании d_{xz}- или d_{yz}-орбиталей (возможны обе такие

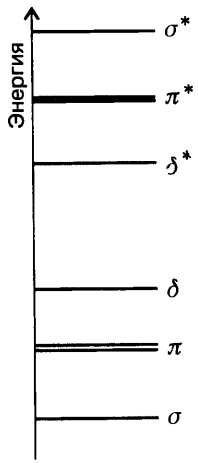
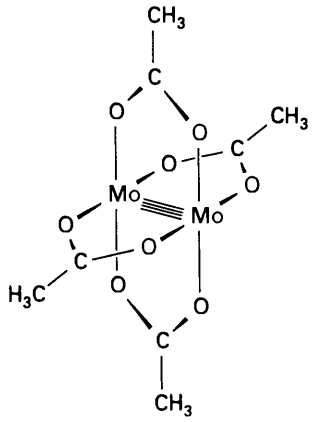


Рис. 9.21. Схематическое изображение диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для связи M—M в тетрагонально-призматическом биядерном кластере.



27 $[Mo_2(CH_3CO_2)_4]$

π-связи), и, наконец, δ-связь осуществляется при перекрывании двух находящихся друг против друга d_{xy}-орбиталей. Оставшаяся $d_{x^2-y^2}$-орбиталь используется для σ-связей M—L. Четверная связь M—M образуется в том случае, когда все связывающие орбитали заполнены (конфигурация $\sigma^2\pi^4\delta^2$, рис. 9.21). Наличие четверной связи в кластере $[Re_2Cl_8]^{2-}$ очевидно из того, что лиганды Cl двух атомов рения находятся напротив друг друга, хотя это невыгодно стерически. Такая заслоненная конфигурация возможна только при наличии δ-связи. Другим хорошо известным примером соединения с четверной связью является ацетат молибдена(II) (**27**), который получают нагреванием соединения молибдена(0) $Mo(CO)_6$ с уксусной кислотой:

$$2Mo(CO)_6 + 4CH_3COOH \rightarrow Mo_2(O_2CCH_3)_4 + 4H_2 + 12CO$$

Ацетатный комплекс молибдена с четверной связью является отличным исходным реагентом для получения других молибденовых кластеров. Например, хлоридный комплекс с четверной связью получается при обработке $Mo_2(O_2CCH_3)_4$ концентрированной соляной кислотой при температуре ниже комнатной:

$$Mo_2(O_2CCH_3)_4 + 4H^+(aq) + 8Cl^-(aq) \rightarrow [Mo_2Cl_8]^{4-}(aq) + 4CH_3COOH(aq)$$

Как видно из табл. 9.9, тройная связь металл–металл образуется в комплексах, имеющих структуру тетрагональной призмы, когда заполнены и δ- и δ^*-орбитали. Таких комплексов больше, чем с четверной связью, а поскольку δ-связи слабые, длины связей M—M в кластерах обоих типов близки. Многие комплексы с тройной связью также имеют мостиковые лиганды (табл. 9.9). Из таблицы видно, что, если δ- или δ^*-орбиталь занята одним электроном, фор-

Таблица 9.9. Примеры тетрагонально-призматических комплексов со связями металл—металл[a)]

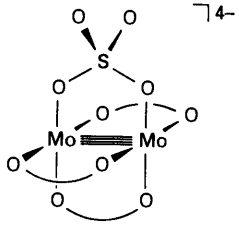
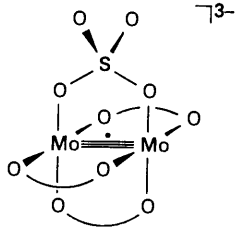
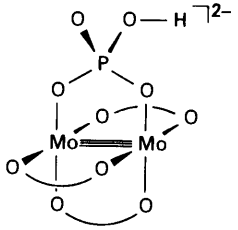
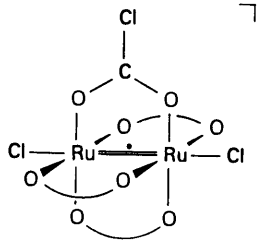
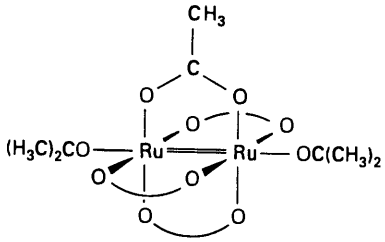
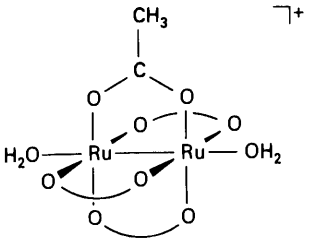
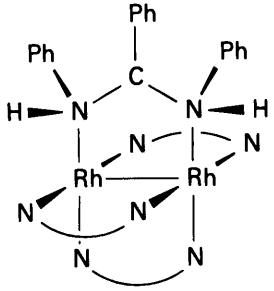
Комплекс	*Конфигурация*	*Порядок связи*	*Длина связи M—M, Å*
	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	2,11
	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	3,5	2,17
	$\sigma^2\pi^4$	3	2,22
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^{*2}$	2,5	2,27
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^{*2}$	2	2,26

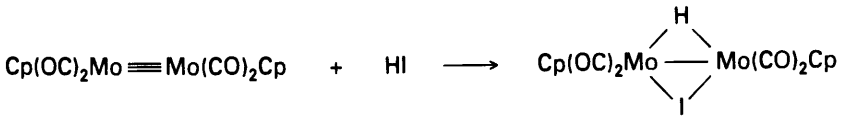
Таблица 9.9. *(Продолжение)*

Комплекс	*Конфигурация*	*Порядок связи*	*Длина связи, M–M, Å*
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*3}$	1,5	2,32
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1	2,39

[a] Детально показан только один из сложных мостиковых лигандов. [*Cotton F. A., Wilkinson G.*, Advanced inorganic chemistry. Wiley, New York, 1988; *Cotton F. A.*, Chem. Soc. Rev., **12**, 35 (1983)]

мально порядок связи равен 3,5. После того как все δ- и δ^*-орбитали заполнены, начинается заполнение двух более высоких по энергии π^*-орбиталей, при этом порядок связи понижается от 2,5 до 1.

Как и кратные связи в соединениях углерода, кратные связи металл–металл участвуют в различных химических реакциях, однако образующиеся при этом структуры разнообразнее, чем в случае органических соединений[1]. Например:

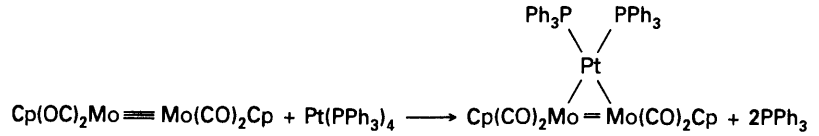


где Cp означает циклопентадиенильную группу C_5H_5. В этой реакции HI присоединяется по тройной связи, причем и водород, и иод образуют мостики между двумя атомами металла. Таким образом, эта реакция совершенно не похожа на взаимодействие HX с алкином, где образуется замещенный алкен. Можно

[1] Reactivity of metal–metal bonds, ed. Chisholm M. H. ACS Symposium Series 155. American Chemical Society, Washington DC, 1981: *McCarley R. E., Ryan T. R., Torardi C. M. C.*, p. 41; *Walton R. A.*, p. 207; *Curtis M. D. et al.*, p. 221; *Dyke A. F. et al.*, p. 259.

считать, что продукт реакции содержит мостиковую (3c–2e)-связь M–H–M, а атом I связан обычными (2c–2e)-связями с каждым атомом Mo.

Присоединением по кратной связи можно получать кластеры с бóльшим числом атомов металла. Например, кластер с тремя атомами металла образуется при присоединении $[Pt(PPh_3)_4]$ к тройной связи Mo–Mo, при этом отщепляются две молекулы трифенилфосфина:



Элементы левой части 4*d*- и 5*d*-ряда в низких степенях окисления могут образовывать с π-донорными лигандами кластеры с порядком связи металл–металл до четырех. Кратные связи чувствительны к атаке H^+ или комплексов металлов с большим числом электронов, причем последние образуют более крупные кластеры.

Пример 9.3. ***Определение возможной структуры галогенидов металлов.***
Перечислите основные структурные классы галогенидов *d*-металлов и определите наиболее предпочтительный структурный класс для а) MnF_2; б) WCl_2; в) RuF_6; г) FeI_2.

Ответ. Дифториды 3*d*-металлов (MnF_2) имеют структуру рутила, характерную для ионных соединений AB_2; более тяжелые галогениды (FeI_2) обычно слоистые. В хлоридах, бромидах и иодидах 4*d*- и 5*d*-металлов начала ряда с низкими степенями окисления есть связь металл–металл (WCl_2 является представителем этого класса и содержит кластер W_6). Гексагалогениды являются молекулярными соединениями (RuF_6).

Вопрос 9.3. Опишите возможное строение соединения, образующегося при взаимодействии Re_3Cl_9 с раствором, содержащим PPh_3.

9.10. Благородные металлы

Металлы правой части *d*-блока периодической системы устойчивы к окислению. Наиболее характерно это для серебра, золота и 4*d*- и 5*d*-металлов с 8-й по 10-ю группы (рис. 9.22). Последние называются **платиновыми металлами**, так как они встречаются в минералах платины. Медь, серебро и золото в соответствии с их традиционным использованием называют монетными металлами. В природе золото встречается в виде самородного металла. Серебро, золото и платиновые металлы получают также при электролитическом рафинировании меди. Стоимость индивидуальных (чистых) платиновых металлов варьируется в широких пределах, поскольку получают их вместе, в смеси, но их потребление не пропорционально распространенности. Родий — самый дорогой металл этой группы, так как он широко используется как катализатор в промышленности и в автомобильных каталитических конвертерах (гл. 17). Родий примерно в 40 раз дороже каталитически менее активного палладия, хотя они близки по распространенности.

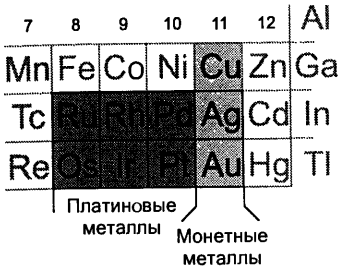


Рис. 9.22. Положение платиновых металлов и монетных металлов в периодической системе.

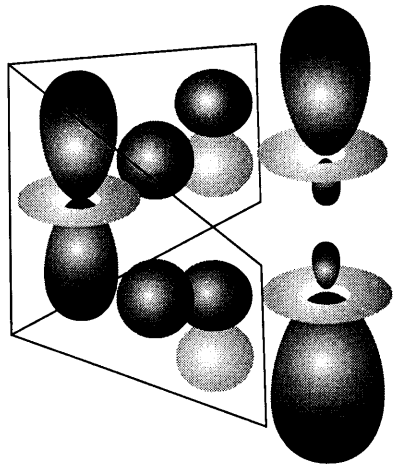


Рис. 9.23. Гибридизация s-, p_z- и d_{z^2}-орбиталей, имеющих фазы, указанные на рисунке, приводит к образованию двух расположенных вдоль одной прямой орбиталей, которые могут давать прочные σ-связи.

Медь, серебро и золото не окисляются ионами водорода в стандартных условиях, такой «благородный» характер объясняет их использование вместе с платиной в ювелирном деле. «Царская водка» — смесь в соотношении 3 : 1 концентрированных соляной и азотной кислот — старый, но эффективный реагент для окисления золота и платины. Она оказывает двойное действие: ион NO_3^- является окислителем, а ион Cl^- — комплексообразователем. Уравнение реакции в целом выглядит так:

$$Au(тв.) + 4H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^-(aq) + NO(г.) + 2H_2O(ж.)$$

Активными частицами в растворе могут быть также Cl_2 и NOCl, которые образуются по реакции:

$$3HCl(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow Cl_2(aq) + NOCl(aq) + 2H_2O(ж.)$$

Элементы 11-й группы имеют разные типичные степени окисления. Для меди наиболее характерны степени окисления +1 и +2, тогда как для серебра — +1, а для золота — преимущественно +1 и +3. В водных растворах простые акваионы $Cu^+(aq)$ и $Au^+(aq)$ подвергаются диспропорционированию:

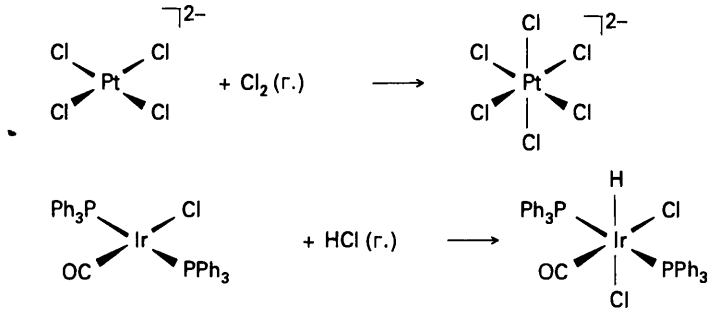
$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu(тв.) + Cu^{2+}(aq)$$
$$3Au^+(aq) \longrightarrow 2Au(тв.) + Au^{3+}(aq)$$

Комплексы Cu(I), Ag(I) и Au(I) обычно линейные. Например, $[H_3NAgNH_3]^+$ образуется в водных растворах, а линейный комплекс $[XAgX]^-$ обнаружен в

кристаллах с помощью рентгенографии. Наиболее приемлемым объяснением склонности к образованию линейных комплексов является близость по энергии внешних ns-, np- и $(n-1)d$-орбиталей, что способствует формированию линейных spd-гибридных орбиталей (рис. 9.23).

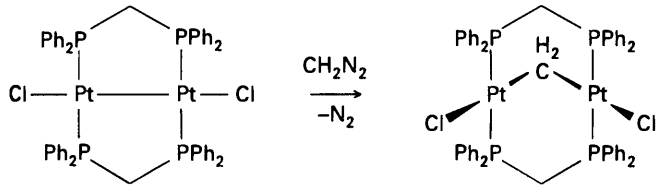
Мягкий характер ионов Cu^+, Ag^+ и Au^+, являющийся также результатом относительно небольшой разницы энергий граничных орбиталей этих ионов, иллюстрируется тем, что прочность связи в галогенидах меняется по ряду I > Br > Cl. Комплексообразование, например образование $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[AuI_2]^-$, является методом стабилизации соединений этих металлов в степени окисления +1 в водных растворах. Для Cu(I), Ag(I) и Au(I) также известно много тетраэдрических комплексов.

Плоские квадратные комплексы характерны для платиновых металлов и золота в той степени окисления, которая приводит к образованию d^8-конфигурации центрального иона, т. е. Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) и Au(III). Примером такого комплекса является $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Для этих соединений характерны реакции обмена лигандов (разд. 7.8) и, кроме Au(III), **окислительного присоединения**. В последней реакции лиганд XY распадается на две частицы X и Y, которые присоединяются в качестве лигандов, образуя шестикоординационный комплекс:



Эти реакции называют реакциями окислительного присоединения, так как в результате формально увеличивается степень окисления центрального атома металла при присоединении неметаллической частицы с формулой XY, например H_2, CH_3I или HCl. В приведенных выше реакциях степень окисления платины меняется с II до IV, а иридия — с I до III. Поскольку неметаллическим атомам, связанным с металлом, приписывается отрицательная степень окисления, присоединение X и Y приводит к увеличению на 2 степени окисления металла. Механизм катализа с участием платиновых комплексов часто включает такой тип реакций (разд. 17.3).

Свойства комплексов платины с органическими лигандами обсуждаются в гл. 16. Была обнаружена интересная серия комплексов Pt(I) и Pd(I), в которых существует связь M—M, и эти атомы также связаны мостиковыми фосфиновыми лигандами (**28**). Такие комплексы вступают в реакции с двухэлектронными лигандами, которые внедряются по связи M—M:



28 **29**

В этом примере CH_2-группа помещается вместо связи металл—металл, образуя соединение (**29**); этот комплекс содержит две плоские квадратные платиновые группировки, связанные мостиком CH_2 и фосфиновыми лигандами.

Металлы, находящиеся в правой части d-блока периодической системы, преимущественно существуют в низких степенях окисления и образуют соединения с мягкими лигандами.

9.11. Сульфиды металлов и сульфидные комплексы

Сера — менее электроотрицательный и химически более мягкий элемент, чем кислород, поэтому ей свойствен более широкий диапазон степеней окисления и она проявляет более сильное сродство к «мягким» металлам правой части d-блока. Например, сульфид цинка(II) легко кристаллизуется из раствора, содержащего $Zn^{2+}(aq)$, если к нему добавить водный раствор H_2S и NH_3 (для регулирования pH), тогда как $Sc^{3+}(aq)$ в этих условиях образует $Sc(OH)_3$(тв). Ковалентная составляющая энтальпии кристаллической решетки сульфидов «мягких» металлов не может быть скомпенсирована действием воды, поэтому обычно такие сульфиды малорастворимы. Другой отличительной чертой серы является способность образовывать полисульфидные ионы. Вследствие этого в сочетании с ионами щелочных металлов можно получить обширный ряд соединений, содержащих ионы S_n^{2-}, а небольшие полисульфидные ионы могут быть хелатными лигандами по отношению к ионам d-металлов.

а) Моносульфиды

Моносульфиды, как и монооксиды, характерны для металлов первых рядов d-блока (табл. 9.10). В отличие от монооксидов большинство моносульфидов имеют структуру арсенида никеля (см. рис. 2.15). Однако некоторые относятся к структурному типу NaCl, более характерному для ионной (жесткой) комбинации катиона и аниона. Структурный тип NiAs предпочтительней для более ковалентной (мягкой) комбинации и образуется только тогда, когда есть заметное взаимодействие и соответственно короткое расстояние между атомами металла.

Большинство $3d$-металлов образуют моносульфиды, их структура типа NiAs соответствует ковалентному характеру связи.

Таблица 9.10. Структуры моносульфидов d-металлов[а)]

	Группы						
	4	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
Структура арсенида никеля (выделены)	**Ti**	**V**		Mn[б)]	**Fe**	**Co**	**Ni**
Структура каменной соли (не выделены)	Zr	**Nb**					

[а)] Моносульфиды металлов 6-й группы здесь не показаны; сульфиды более тяжелых металлов имеют более сложное строение.
[б)] MnS образует две полиморфные модификации, одна из которых имеет структуру NaCl, а другая — вюртцита.
[*Уэллс А.* Структурная неограническая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 501]

б) Дисульфиды

Дисульфиды d-металлов подразделяют на два больших класса (табл. 9.11). Один класс включает соединения со слоистой структурой типа CdI_2 или MoS_2, а другой — соединения с дискретными группами S_2^{2-}.

В структуре слоистых дисульфидов последовательно располагаются слой серы, слой металла и другой слой серы (рис. 9.24). Такие сэндвичи соединены в кристалле через слои серы, так что один слой накладывается на другой. Конечно, такая кристаллическая структура не согласуется с обычной ионной моделью, и ее образование является признаком ковалентности связи между мягким сульфид-ионом и катионом d-металла. Атом металла в такой слоистой структуре окружен шестью атомами серы. Координационное окружение в некоторых случаях октаэдрическое (PtS_2), в других — тригонально-призматическое (MoS_2). В структуре MoS_2 существует некоторое S—S-связывание, что видно из короткого расстояния между атомами серы внутри двумерных фрагментов MoS_2. То, что в большинстве таких соединений реализуется тригонально-призматическое окружение, является разительным контрастом со структурой

Таблица 9.11. Структура дисульфидов (MS_2) d-металлов[а)]

	Группы							
	4	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*
Слоистая (выделены)	**Ti**			Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Пирит или марказит (не выделены)	**Zr**	**Nb**	**Mo**		Ru	Rh		
	Hf	**Ta**	**W**	**Re**	Os	Ir	**Pt**	

[а)] Неуказанные металлы или не образуют дисульфиды, или имеют дисульфиды сложного строения.
[*Уэллс А.* Структурная неограническая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 505]

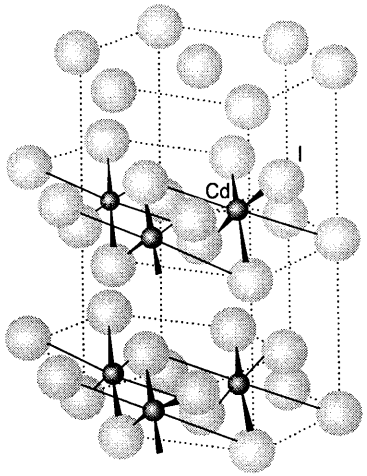


Рис. 9.24. Структура CdI_2, которую имеют многие дисульфиды (в последних вместо слоев атомов иода располагаются сульфидные слои).

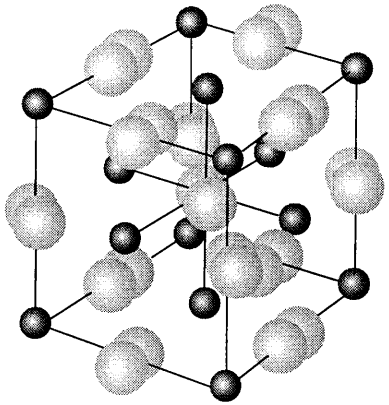


Рис. 9.25. Структура пирита FeS_2.

изолированных комплексов металлов, где наиболее предпочтительно октаэдрическое расположение лигандов.

Некоторые слоистые сульфиды металлов легко вступают в **реакции интеркалации**, в которых ионы или молекулы проникают внутрь между ближайшими слоями серы; часто одновременно протекает окислительно-восстановительная реакция:

$$0{,}6Na(sol) + TaS_2(тв.) \longrightarrow Na_{0,6}TaS_2(тв.)$$

В этой реакции натрий, растворенный в аммиаке (sol), отдает электрон в зону проводимости TaS_2, а ион Na^+ проникает в пустоты между слоями серы. Подобные реакции интеркалации характерны для графита (разд. 10.8) и для некоторых оксидов и сульфидов *d*-элементов (разд. 18.7). Реакции интеркалации между литием и TiS_2 исследовались в связи с использованием в легких автомобильных батареях, которые можно быстро перезаряжать, так как твердофазная реакция происходит с незначительными структурными изменениями.

Соединения, содержащие дискретные ионы S_2^{2-}, имеют структуру пирита (рис. 9.25) или марказита. Устойчивость формального иона S_2^{2-} в сульфидах металлов значительно выше, чем иона O_2^{2-} в пероксидах, и соответственно существует намного больше сульфидов, содержащих дисульфид-ион, чем пероксидов.

$4d$- и $5d$-Металлы, как правило, образуют дисульфиды, построенные из чередующихся слоев ионов серы и ионов металла. $3d$-Металлы в степени окисления +2 обычно образуют сульфиды, содержащие дискретные ионы S_2^{2-}.

Пример 9.4. ***Сопоставление структур двух различных дисульфидов d-элементов.***
Сопоставьте структуры MoS_2 и FeS_2 и объясните их существование, исходя из степеней окисления металлов.

Ответ. Сначала нужно решить, устойчивы ли металлы в степени окисления IV, так как в этом случае два атома серы будут присутствовать как ионы S^{2-}. Если более устойчива форма M(II), то атомы серы будут находиться в виде частиц S_2^{2-}, содержащих связь S–S. Поскольку ион S^{2-} является хорошим восстановителем, он может присутствовать вместе только с ионом металла в той степени окисления, которую достаточно трудно восстановить. Как и большинство *d*-элементов 5-го и 6-го периодов, молибден легко окисляется до Mo(IV), поэтому он может сосуществовать с ионом S^{2-}. Сульфид молибдена(IV) MoS_2 имеет слоистую структуру, типичную для дисульфидов металлов. Железо легко окисляется до Fe(II), а не до Fe(IV), поэтому Fe(IV) не может сосуществовать с ионом S^{2-}. Таким образом, наиболее вероятно совместное присутствие Fe(II) и S_2^{2-}. Минерал FeS_2 — *пирит*, называемый также «ложным золотом» из-за своего вводящего в заблуждение цвета.

Вопрос 9.4. Сульфид молибдена(IV) является очень эффективным смазочным материалом. Приведите возможное объяснение этого свойства.

в) Сульфидные комплексы

Координационная химия серо- и кислородсодержащих соединений существенно различается. В основном эти различия связаны со способностью серы к катенации (образованию цепей) и склонностью к взаимодействию с центральным атомом металла в невысокой степени окисления. Исследования кластерных комплексов со связями Fe–S развивались очень активно, так как было обнаружено, что они присутствуют в ферментах, участвующих в переносе электронов и фиксации азота (разд. 19.6)[1]. Структура одного такого модельного соединения $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ показана на рис. 7.5. Его легко получить из простых исходных веществ в отсутствие воздуха по реакции:

$$4FeCl_3 + 4HS^- + 6RS^- + 4CH_3O^- \xrightarrow{\text{метанол}} [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} + RS-SR + 12Cl^- + 4CH_3OH$$

Тот факт, что реакция протекает с участием различных органических групп R, а также хороший выход конечных продуктов указывают на термодинамическую устойчивость каркасной структуры Fe_4S_4 по сравнению с другими возможными группировками. В этой реакции ион HS^- является поставщиком сульфидных лигандов, RS^- играет роль как лиганда, так и восстановителя, а CH_3O^- действует как основание. Кубический кластер содержит атомы Fe и S в противоположных вершинах, так что S является мостиковым атомом для трех атомов Fe. Каждая группа RS^- занимает концевые позиции у атомов железа. Кластер остается неизменным при одноэлектронном восстановлении, образуя $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-}$. Аналогичный кластер участвует в окислительно-восстановительных реакциях белка ферредоксина — переносчика электронов.

[1] Cammock R., Sykes A. G.(ed.), Adv. Inorg. Chem., **38** (1992).

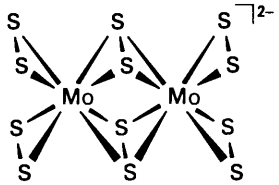
Простые тиометаллатные комплексы типа $[MoS_4]^{2-}$ могут быть легко синтезированы при пропускании газообразного сероводорода через сильнощелочной водный раствор молибдата или вольфрамата:

$$[MoO_4]^{2-}(aq) + 4H_2S(г.) \longrightarrow [MoS_4]^{2-}(aq) + 4H_2O(ж.)$$

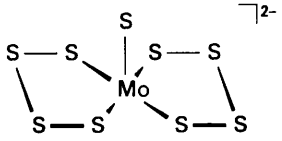
Тетратиометаллатные анионы являются основными исходными продуктами для синтеза комплексов, содержащих несколько металлических атомов. Например, они взаимодействуют со многими двухзарядными ионами металлов, как Co^{2+} и Zn^{2+}:

$$Co^{2+}(aq) + 2[MoS_4]^{2-}(aq) \longrightarrow [S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}(aq)$$

Такие полисульфид-ионы, как S_2^{2-} и S_3^{2-}, которые образуются при добавлении элементарной серы к раствору сульфида аммония, также могут играть роль лигандов. Примером является ион $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ (**30**), который образуется при взаимодействии полисульфида аммония и MoO_4^{2-}; он содержит мостиковые лиганды S_2^{2-}. Более крупные полисульфидные лиганды координируются атомом металла с образованием хелатных колец как в ионе $[MoS(S_4)_2]^{2-}$ (**31**), который содержит хелатные лиганды S_4.



30 $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$



31 $[MoS(S_4)_2]^{2-}$

Бинарные дисульфиды металлов начала *d*-блока имеют слоистую структуру, в то время как Fe^{2+} и многие металлы правой части *d*-блока образуют дисульфиды, содержащие дискретные ионы S_2^{2-}. Для 4*d*- и 5*d*-металлов характерны комплексы с хелатными полисульфидными лигандами. Сера преимущественно образует соединения с металлами, находящимися в невысоких степенях окисления.

ЭЛЕМЕНТЫ 12-Й ГРУППЫ

В этом разделе показано, что закономерности, наблюдаемые для соединений металлов 12-й группы, значительно отличаются от тех, что обсуждались выше для других элементов *d*-блока. В частности, «благородный характер» (т. е. устойчивость к окислению), усиливающийся вдоль периода для *d*-элементов, резко уменьшается в 12-й группе. Установлено, что существует связь между легкостью окисления этих металлов и резким уменьшением энергии *d*-орбиталей в конце *d*-блока.

9.12. Распространенность элементов и получение простых веществ

Цинк — наиболее распространенный элемент 12-й группы. Он находится на двадцать третьем месте по распространенности в земной коре, непосредственно перед медью. Кадмий и ртуть распространены намного меньше, даже меньше большинства лантанидов.

Наиболее важными минералами этих элементов являются сульфиды, причем цинк и кадмий обычно встречаются вместе (табл. 9.12). Сульфид цинка обжигают на воздухе для получения оксида:

$$ZnS(тв.) + \frac{3}{2}O_2(г.) \longrightarrow ZnO(тв.) + SO_2(г.)$$

Оксид затем восстанавливают углеродом в шахтных печах. Восстановление происходит в основном монооксидом углерода CO в горячей зоне печи, как это показано на рис. 6.4 для железа. Если кадмий и цинк встречаются вместе, обжиг сульфидной руды на воздухе приводит к образованию смеси оксидов и сульфатов этих металлов. Эту смесь растворяют в серной кислоте и восстанавливают. Разделение основано на более легком восстановлении Cd^{2+} по сравнению с Zn^{2+}.

Ртуть встречается в природе в виде ярко-красного минерала киновари (HgS), которая одно время использовалась художниками как ярко-красная краска. Однако из-за токсичности ртути в настоящее время HgS в качестве краски не используется. Металлическую ртуть получают обжигом сульфида на воздухе:

$$HgS(тв.) + O_2(г.) \longrightarrow Hg(ж.) + SO_2(г.)$$

Цинк и ртуть получают из сульфидных минералов окислением сульфида до SO_2.

9.13. Окислительно-восстановительные реакции

Цинк и кадмий окисляются намного легче, чем их соседи — медь и серебро. Это различие ярко видно при сравнении стандартных электродных потенциалов, которые для Zn^{2+} (−0,76 В) и Cd^{2+} (−0,40 В) меньше, чем для Cu^{2+} (+0,34 В) и Ag^+ (+0,80 В). Причиной различия между этими двумя группами

Таблица 9.12. Основные минералы и методы получения металлов 12-й группы

Металл	*Основные минералы*	*Метод получения*
Цинк	Сфалерит ZnS	$ZnS + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow ZnO + SO_2$ затем $2ZnO + C \rightarrow 2Zn + CO_2$
Кадмий	Примесь в цинковых рудах	
Ртуть	Киноварь HgS	$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$

является более низкая энтальпия сублимации и, в меньшей степени, уменьшение энтальпии ионизации у элементов 12-й группы по сравнению с элементами 11-й группы: $\Delta_{\text{субл}}H^\circ = 338$ кДж/моль для меди и только 131 кДж/моль для цинка (см. рис. 9.2). Такое уменьшение энтальпии сублимации, в свою очередь, объясняется уменьшением прочности связи металл—металл при переходе от 11-й группы к 12-й. На основании различных данных полагают, что слабость связи металл — металл у элементов 12-й группы определяется незначительным вкладом d-орбиталей в связывание. Уменьшение вклада $d-d$-связывания коррелирует с понижением энергии d-орбиталей (см. рис. 1.19).

Еще одним отличием от других элементов d-блока является заметное изменение в химических свойствах при переходе от самого легкого металла цинка к его соседям по группе — кадмию и ртути. Например, ртуть значительно менее электроположительна, чем цинк и кадмий, и единственная из них имеет соединения со степенью окисления +1 (ион Hg_2^{2+}), существующие в водном растворе. Отчасти как результат такой устойчивости Hg_2^{2+} значительно более важная частица, чем редкие и намного легче окисляющиеся Zn_2^{2+} и Cd_2^{2+}.

Химические, спектроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что Hg(I) существует как биядерный катион Hg_2^{2+}, это был первый пример частицы со связью металл–металл. Значительно позднее был идентифицирован ион Cd_2^{2+} в $Cd_2(AlCl_4)_2$. Существуют спектроскопические доказательства образования Zn_2^{2+} при реакции металлического цинка с расплавленным $ZnCl_2$. $Cd_2(AlCl_4)_2$ — соединение, содержащее ион Cd_2^{2+}, достаточно хорошо изучено. Необходимым условием его существования является наличие большого аниона, который стабилизирует большой катион. Синтез соединений Cd_2^{2+} проводят в среде расплавленных солей (строго в отсутствие влаги):

$$CdCl_2(\text{ж.}) + 2AlCl_3(\text{ж.}) + Cd(\text{тв.}) \longrightarrow Cd_2[AlCl_4]_2(\text{тв.})$$

Кадмий(I) быстро диспропорционирует в водной среде:

$$Cd_2^{2+}(aq) \longrightarrow Cd(\text{тв.}) + Cd^{2+}(aq)$$

Протеканию этой реакции способствует существенная энтальпия гидратации иона Cd^{2+}. В случае ртути(I) ситуация не слишком отличается, так как величины констант равновесия реакции диспропорционирования для Cd_2^{2+} и Hg_2^{2+} оказываются близкими:

$$Hg_2^{2+}(aq) \rightleftharpoons Hg(\text{ж.}) + Hg^{2+}(aq) \qquad K = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$$

Это равновесие сдвигается вправо под действием веществ, образующих с Hg^{2+} прочные комплексы или осадки. Например, добавление CN^- приводит к появлению устойчивого комплекса Hg(II):

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2CN^-(aq) \longrightarrow Hg(\text{ж.}) + Hg(CN_2)(aq)$$

а добавление OH^- дает оксид ртути(II):

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Hg(\text{ж.}) + HgO(aq) + H_2O(\text{ж.})$$

Легкость восстановления катионов металлов 12-й группы уменьшается от Hg^{2+} к Zn^{2+}.

9.14. Координационная химия

Ртуть(II) образует ряд линейных двухкоординационных комплексов, например: $Hg(CN)_2$, $Hg(CH_3)_2$ и O–Hg–O в твердом оксиде ртути(II) HgO. Цинк и кадмий обычно имеют более высокие координационные числа в пределах от 4 до 6[1]. Координация цинка в ZnO — тетраэдрическая, а кадмия в CdO, имеющем структуру типа NaCl, — октаэдрическая. Уменьшение склонности к образованию линейных комплексов, как и более жесткий характер ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} по сравнению с Cu^+ и Ag^+ соответственно, может быть следствием большей разницы энергий заполненных d-орбиталей и свободных s- и p-орбиталей, которая характерна для 12-й группы.

Амфотерность соединений элементов 4-го периода в низких степенях окисления увеличивается слева направо вдоль периода, что проиллюстрировано на рис. 5.5. Ион Zn^{2+} проявляет амфотерные свойства:

$$Zn(OH)_2(\text{тв.}) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2H_2O(\text{ж.})$$
$$Zn(OH)_2(\text{тв.}) + OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_3^-(aq)$$

Гидроксид кадмия также взаимодействует с гидроксид-ионом, но для растворения требуется более концентрированная щелочь. Гидроксид ртути(II) не амфотерен.

В соответствии с тем что катионы элементов 12-й группы Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} имеют полностью заполненный d-подуровень (электронная конфигурация d^{10}), они бесцветны в водных растворах. Однако некоторые из тяжелых галогенидов и халькогенидов окрашены. Например, $ZnCl_2$ и ZnI_2 оба бесцветны, а у кадмия и ртути не окрашены только хлориды; иодид кадмия — желтый, а HgI_2 имеет две модификации, одна из которых желтая, а другая — красная. Присутствие тяжелых галогенид-ионов приводит к изменению энергии переходов с переносом заряда из ультрафиолетовой области (для неокрашенных соединений) в видимую область спектра. Соединения, окрашенные за счет переходов с переносом заряда, имеют намного более интенсивный цвет, чем соединения с d—d-переходами, поэтому они находят применение в качестве красителей.

Zn(II) и Cd(II) обычно образуют тетраэдрические комплексы; Hg(II) образует линейные комплексы XHgX с лигандами CN^- и подобными сильными донорами.

МЕТАЛЛЫ p-БЛОКА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Для сравнения с химическими свойствами других элементов-металлов в этом разделе описаны окислительно-восстановительные свойства соединений и некоторые аспекты комплексообразования металлов p-блока: алюминия, галлия, индия, таллия (группа 13/III), олова, свинца (группа 14/IV) и висмута (группа 15/V). Дополнительная информация об этих элементах приведена в гл. 11 и 12, где они рассматриваются вместе с элементами-неметаллами p-блока.

[1] Главным исключением из этого правила является образование цинком, кадмием и ртутью линейных алкильных соединений MR_2 (разд. 15.3).

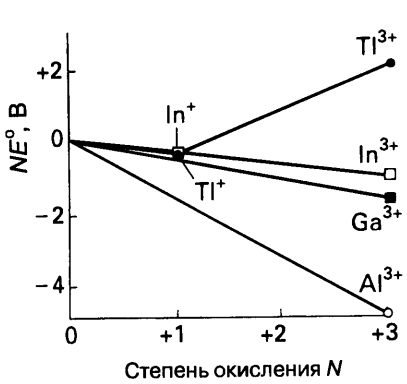


Рис. 9.26. Диаграмма Фроста для p-металлов группы 13/III в кислом растворе.

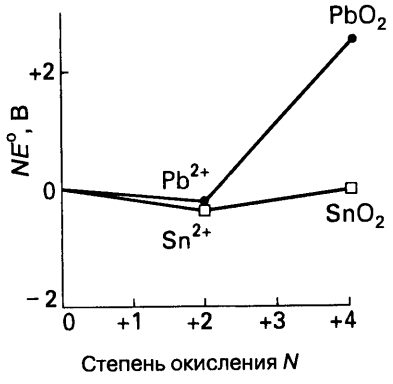


Рис. 9.27. Диаграмма Фроста для p-металлов группы 14/IV в кислом растворе.

В отличие от d-элементов тяжелые p-металлы существуют преимущественно в низких степенях окисления. Эта закономерность проиллюстрирована на рис. 9.26 для металлов группы 13/III, из рисунка видно, что максимальная степень окисления легче достигается галлием, а не таллием. Для последнего более характерна степень окисления +1. Такое же предпочтение степени окисления на 2 меньше номера группы наблюдается в группах 14/IV (рис. 9.27) и 15/V. В этом проявляется **эффект инертной пары**. Простого объяснения этого эффекта пока нет: вероятно, лучше всего объяснять его низкими значениями энтальпии связи M—X тяжелых p-металлов и тем фактом, что необходимо меньше энергии для окисления элементов до низшей степени окисления, чем до высшей. Эта энергия должна компенсироваться образованием ионной или ковалентной связи, поэтому высокая степень окисления может быть недоступна, если данный элемент образует слабые связи.

Наиболее характерные степени окисления трех самых тяжелых элементов этих групп — Tl(I), Pb(II), Bi(III), а соединения этих элементов в степенях окисления, соответствующих номеру группы — Tl(III), Pb(IV), Bi(V), легко восстанавливаются. Высокая окислительная активность этих элементов в высшей степени окисления также проявляется в том, что их бинарные соединения немногочисленны. Например, соединения типа TlX_3 существуют для X = F, Cl и Br, а TlI_3 состоит из катиона Tl^+ и аниона I_3^-. Аналогично для свинца PbF_4 известен, $PbCl_4$ не может существовать при температуре выше комнатной, а бромид и иодид свинца(IV) неизвестны.

Для тяжелых металлов p-блока в основном характерны низкие степени окисления.

9.15. Распространенность элементов и получение простых веществ

Распространенность металлов p-блока очень различна: алюминий — третий по распространенности элемент в земной коре (после кислорода и кремния), а висмут является самым тяжелым элементом, имеющим стабильный изотоп. Галлий, который более распространен, чем литий, бор, свинец и многие другие элементы, очень дорог, так как сильно рассеян в алюминий- и железосодержащих минералах. Галлий трудно выделить, поскольку свойства соединений Ga^{3+}, Al^{3+} и Fe^{3+} очень похожи, это связано с близостью их радиусов и сходством кислотно-основных свойств. Методы получения этих металлов приведены в табл. 9.13. Легкие, наиболее электроположительные металлы алюминий и галлий получают из оксидов. Большие затраты на высокотемпературный электролиз самого активного из них — алюминия (разд. 6.1) — компенсируются распространенностью боксита и экономической эффективностью крупнотоннажного производства.

Из рассматриваемых здесь элементов наименее распространены таллий и висмут. Низкая распространенность этих элементов хорошо согласуется с общей закономерностью уменьшения энергии связи в ядрах при увеличении атомного номера. По причинам, касающимся особенностей структуры ядра, свинец не подчиняется этой закономерности и является более распространенным элементом, чем лантаниды и германий. Так же как ртуть и кадмий, свинец вреден для окружающей среды из-за высокой токсичности. К сожалению, свинец, ртуть и кадмий обладают уникальными свойствами и используются при производстве потребительских товаров от аккумуляторов до электрических выключателей.

Большая часть алюминия на Земле находится в глинах и алюмосиликатах, которые непригодны для получения металла с экономической точки зрения. Основной рудой при производстве алюминия является боксит — гидратированный оксид. Галлий, который присутствует в следовых количествах в боксите, производится как побочный продукт при очистке алюминия. Более тяжелые и химически более мягкие p-металлы группы 13/III (индий и таллий) вместе с германием из группы 14/IV получают как побочный продукт при переработке сульфидных руд более распространенных элементов. Висмут иногда получают

Таблица 9.13. Основные минералы и методы получения важных в практическом отношении металлов групп 13/III — 15/V

Металл	*Основные минералы*	*Метод получения*
Группа 13		
Алюминий	Боксит $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	Электролиз (процесс Холла)
Галлий	Следы в алюминиевых и цинковых рудах	
Группа 14		
Олово	Касситерит SnO_2	$SnO_2 + C \rightarrow Sn + CO_2$
Свинец	Галенит PbS	$PbS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow PbO + SO_2$ затем $2PbO + C \rightarrow 2Pb + CO_2$
Группа 15		
Висмут	Следы в цинковых, медных и свинцовых сульфидных рудах	

из минералов висмутина Bi_2S_3 или бисмита Bi_2O_3, но в основном его выделяют, так же как и другие тяжелые p-металлы, при выплавке меди, цинка и свинца.

Среди p-элементов наиболее распространены алюминий и кремний, а наименее — таллий и висмут.

9.16. Металлы группы 13/III

Металлы группы 13/III обладают серебристым блеском; их температуры плавления меняются неравномерно сверху вниз по группе: Al (660°C), Ga (30°C), In (157°C) и Tl (330°C). Низкая температура плавления галлия связана с необычной структурой этого металла, которая содержит частицы Ga_2, сохраняющиеся в расплаве. Галлий, индий и таллий механически очень мягкие металлы.

а) Степень окисления +3, соответствующая номеру группы

Галогениды алюминия и галлия образуются при непосредственном взаимодействии этих металлов с галогеном. Они также могут быть получены по реакции металлов с газообразными HCl или HBr, обычно это более удобный способ получения галогенидов:

$$2Al(тв.) + 6HCl(г.) \xrightarrow{100^\circ C} 2AlCl_3(тв.) + 3H_2(г.)$$

Для этой цели в лаборатории часто используют реактор «горячая трубка», один из которых приведен на рис. Д12.1. Галогениды обоих металлов доступны в виде готовых реактивов, но нередко их синтезируют в лаборатории, когда необходимы вещества, не загрязненные продуктами гидролиза.

Из-за маленького радиуса иона F^- фториды AlF_3 и GaF_3 являются твердыми кристаллическими веществами, имеющими намного более высокие температуры плавления и энтальпии сублимации, чем другие галогениды. Большие значения энтальпии кристаллической решетки приводят к тому, что они плохо растворимы в большинстве растворителей и не являются кислотами Льюиса по отношению к простым донорным молекулам. Напротив, более тяжелые галогениды растворимы в различных полярных растворителях и являются отличными кислотами Льюиса. Однако вопреки малой реакционной способности по отношению к большинству доноров AlF_3 и GaF_3 образуют соли типа Na_3AlF_6 и Na_3GaF_6, содержащие октаэдрический комплексный ион $[MF_6]^{3-}$.

Льюисовская кислотность галогенидов согласуется с относительной химической жесткостью элементов группы 13/III. Так, по отношению к жестким основаниям Льюиса (таким, как этилацетат, жесткий за счет донорных атомов O) кислотность ослабевает в соответствии с увеличением мягкости акцептора в следующем порядке:

$$BCl_3 > AlCl_3 > GaCl_3$$

Наоборот, по отношению к мягким основаниям Льюиса (например, диметилсульфиду, мягкому за счет атома S) сила кислот Льюиса возрастает с увеличением мягкости акцептора:

$$GaX_3 > AlX_3 > BX_3 \qquad (X = Cl \text{ или } Br)$$

В соответствии с общей закономерностью увеличения координационных чисел для более тяжелых p-элементов галогениды алюминия и его более тяжелых аналогов могут присоединять больше одной молекулы основания Льюиса, при этом атом металла становится гипервалентным:

$$AlCl_3 + N(CH_3)_3 \longrightarrow Cl_3AlN(CH_3)_3$$
$$Cl_3AlN(CH_3)_3 + N(CH_3)_3 \longrightarrow Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$$

Наиболее устойчивая форма оксида алюминия α-Al_2O_3. Это очень твердый и тугоплавкий материал. Он известен как минерал *корунд* и драгоценный камень *сапфир*. Синий цвет последнего обусловлен переносом заряда между примесными ионами Fe^{2+} и Ti^{4+}. Структуры α-формы оксида Al и оксида галлия Ga_2O_3 представляют собой гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-}, в которой ионы металла занимают две трети октаэдрических пустот. Рубин — это α-Al_2O_3, в котором небольшая часть ионов Al^{3+} замещена ионами Cr^{3+}. В отличие от фиолетового $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ или зеленого Cr_2O_3 в данном случае Cr(III) обусловливает красный цвет рубина; причина в том, что при замещении маленького иона Al^{3+} ион Cr^{3+} оказывается сжат лигандами O^{2-}. Это сжатие увеличивает параметр расщепления полем лигандов и смещает первую полосу спин-разрешенного d—d-перехода в сторону большей энергии.

Дегидратация гидроксида алюминия при температуре ниже 900°C приводит к образованию γ-Al_2O_3 — метастабильной поликристаллической формы с очень большой площадью поверхности. Отчасти благодаря наличию поверхностных кислотных и основных центров этот материал используется в качестве твердой фазы в хроматографии и как гетерогенный катализатор или матрица для катализатора (разд. 17.5).

Для бора, алюминия и галлия преобладает степень окисления +3; их тригалогениды являются кислотами Льюиса.

б) Низшие степени окисления галлия, индия и таллия

Алюминий в степени окисления ниже +3 встречается редко. Так, AlCl(г.) известен только при очень высокой температуре, Al^+ неустойчив в твердых соединениях. Устойчивость соединений элементов группы 13/III в степени окисления +1 увеличивается вниз по группе, и галлий образует такие вещества, как твердые GaI и $Ga(AlCl_4)$. Галогениды Ga(I) и Ga(II) (например, GaCl и $GaCl_2$) могут быть получены по реакции сопропорционирования галогенида галлия(III) с металлическим галлием:

$$2GaX_3 + Ga \xrightarrow{\Delta} 3GaX_2 \qquad (X = Cl, Br \text{ или } I, \text{ но не } F)$$

Формула $GaCl_2$ не вполне верна, так как это твердое вещество, так же как и большинство других кажущихся двухвалентными солей, не содержит Ga(II). Это соединение со смешанной степенью окисления: Ga(I) и Ga(III). Соединения со смешанной степенью окисления известны также для более тяжелых элементов, а именно $InCl_2$ и $TlBr_2$. На присутствие M(III) указывает существование в этих солях комплексного иона $[MX_4]^-$ с короткими расстояниями M—X, а на присутствие иона M^+ — бóльшие расстояния M—X и менее упорядоченное расположение этих ионов металла относительно галогенид-ионов. В действительности существует очень тонкая грань между образованием ионных соединений

со смешанной степенью окисления и соединений со связью металл–металл. Например, при смешивании $GaCl_2$ с раствором $[N(CH_3)_4]Cl$ в неводном растворителе образуется соединение $[N(CH_3)_4]_2[Cl_3Ga\text{-}GaCl_3]$, в котором анион имеет этаноподобное строение со связью Ga—Ga.

Свойства соединений галлия(I) и индия(I) очень похожи, например, они диспропорционируют при растворении в воде:

$$3MX(тв.) \longrightarrow 2M(тв.) + M^{3+}(aq) + 3X^-(aq) \qquad (M = Ga, In)$$

С другой стороны, Tl^+ стабилен по отношению к диспропорционированию в воде, так как Tl^{3+} трудно получить из-за эффекта инертной пары, о котором говорилось выше.

Как уже было отмечено, *d*-элементы в низких степенях окисления являются мягкими кислотами Льюиса, тогда как для тяжелых *p*-элементов закономерность прямо противоположная. Относительное сродство к мягким и жестким донорам показывает, что ион Tl^+ более жесткий, чем Tl^{3+}. Однако в действительности ион Tl^+ находится как раз на границе между жесткими и мягкими кислотами. Например, он проникает в клетки вместе с жестким ионом K^+. Подобно гидроксидам щелочных металлов, TlOH растворим в воде, но в отличие от K^+ хлорид, бромид и сульфид таллия(I) нерастворимы в воде. Проникновение через стенки клетки и реакции с мягкими донорами, по-видимому, объясняют высокую токсичность таллия для млекопитающих.

Моногалогениды GaX, InX и TlX известны для X = Cl, Br и I. При обычных условиях галогениды таллия(I) — изоляторы, что типично для ионных соединений. Однако при высоких давлениях образуется новая фаза, имеющая заметную электропроводность, которая уменьшается с увеличением температуры. Такое изменение соответствует металлической проводимости (см. введение перед разд. 3.14).

Устойчивость соединений элементов в степени окисления +1 значительно увеличивается при переходе от галлия к таллию.

Пример 9.5. ***Предсказание реакций галогенидов элементов группы 13/III.***
Напишите уравнения химических реакций (или укажите на отсутствие реакции) между: а) $AlCl_3$ и $(C_2H_5)_3NGaCl_3$ в толуоле; б) $(C_2H_5)_3NGaCl_3$ и GaF_3 в толуоле; в) TlCl и NaI в воде.

Ответ. а) Al(III) более сильная и жесткая кислота Льюиса, чем Ga(III), поэтому возможна следующая реакция:

$$AlCl_3 + (C_2H_5)_3NGaCl_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3NAlCl_3 + GaCl_3$$

б) Реакция не идет, так как GaF_3 имеет очень высокую энтальпию кристаллической решетки и поэтому не является хорошей кислотой Льюиса.

в) Tl(I) является пограничным, но химически мягким, поэтому с анионом I^-, более мягким, чем Cl^-, возможна реакция:

$$TlCl(тв.) + NaI(aq) \longrightarrow TlI(тв.) + NaCl(aq)$$

Подобно галогенидам серебра галогениды Tl(I) малорастворимы в воде, поэтому реакция, вероятно, будет идти очень медленно.

Вопрос 9.5. Обоснуйте возможность химических реакций и приведите их уравнения для следующих пар: а) $(CH_3)_2SAlCl_3$ и $GaBr_3$; б) $TlCl_3$ и формальдегид (CH_2O) в кислом водном растворе. (Подсказка: формальдегид легко окисляется до CO_2 и H^+.)

9.17. Олово и свинец

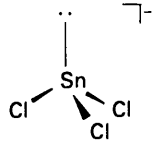
Водные и неводные растворы солей олова(II) часто используют как мягкие восстановители, однако они должны храниться в инертной атмосфере, так как на воздухе быстро окисляются:

$$Sn^{2+}(aq) + \frac{1}{2}O_2(г.) + 2H^+(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + H_2O(ж.) \qquad (E^\circ = +1{,}08\ В)$$

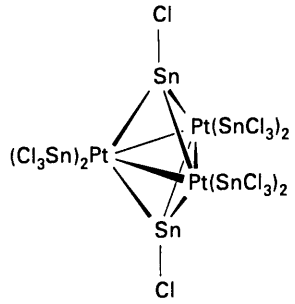
Известны все ди- и тетрагалогениды олова. Среди тетрагалогенидов хлорид, бромид и иодид — молекулярные соединения, а тетрафторид имеет строение, соответствующее ионным твердым веществам, поскольку маленький ион F^- позволяет образовать шестикоординационную структуру. Тетрафторид свинца также имеет структуру, характерную для ионных соединений, тогда как $PbCl_4$, в соответствии с эффектом инертной пары, неустойчив и при комнатной температуре разлагается на $PbCl_2$ и Cl_2. Тетрабромид и тетраиодид свинца неизвестны, так что в химии галогенидов свинца преобладают дигалогениды. Окружение центрального атома олова и свинца атомами галогенов в дигалогенидах обычно отклоняется от правильного тетраэдра или октаэдра из-за присутствия стереохимически активной свободной электронной пары. Искажение структуры больше проявляется в случае маленького иона F^-, менее искаженная структура наблюдается в случае более крупных галогенид-ионов.

Олово в обеих степенях окисления, Sn(II) и Sn(IV), образует многочисленные комплексы. Так, $SnCl_4$ образует в кислых растворах комплексные ионы $[SnCl_5]^-$ и $[SnCl_6]^{2-}$. В неводных растворах различные доноры взаимодействуют с $SnCl_4$ как умеренно сильной кислотой Льюиса, образуя комплексы, подобные *цис*-$SnCl_4(OPMe_3)_2$. Тригалогенидные комплексы Sn(II) типа $[SnCl_3]^-$ получаются в водных и неводных растворах. Их пирамидальная структура свидетельствует о наличии свободной электронной пары (**32**). Ион $[SnCl_3]^-$ может служить в качестве мягкого донора для ионов *d*-металлов; один из необычных примеров — красный кластер состава $Pt_3Sn_8Cl_{20}$, имеющий тригонально-бипирамидальное строение (**33**).

Оксиды свинца очень интересны как с научной, так и с практической точки зрения. В красной форме PbO ион Pb(II) имеет КЧ 4 (рис. 9.28), причем ионы O^{2-}, окружающие ион свинца, образуют квадрат. Как и в случае галогенидов, эту структуру можно объяснить, используя наличие стереохимически активной неподеленной электронной пары на атоме металла. Свинец также образует оксиды со смешанной степенью окисления металла. Наиболее известен Pb_3O_4 — свинцовый сурик, который содержит Pb(IV) в октаэдрическом и Pb(II) в несимметричном шестикоординационном окружении. Предположение о различной степени окисления свинца в этих двух положениях основано на более коротких расстояниях Pb—O для атома, идентифицированного как Pb(IV). Ко-



32 $[SnCl_3]^-$



33 $[(SnCl)_2(Pt(SnCl_3)_2)_3]$

ричневая форма оксида свинца(IV) PbO_2 кристаллизуется в структурном типе рутила. Этот оксид является компонентом катода свинцовых аккумуляторов (дополнение 9.2).

Для олова и свинца характерны степени окисления +2 и +4, однако Pb(IV) — хороший окислитель, поэтому его тетрахлорид неустойчив, а тетрабромид и тетраиодид неизвестны. Sn(II) имеет неподеленную стереохимически активную электронную пару, поэтому его тригалогенидные анионы имеют пирамидальное строение и могут служить лигандами для мягких металлических центров.

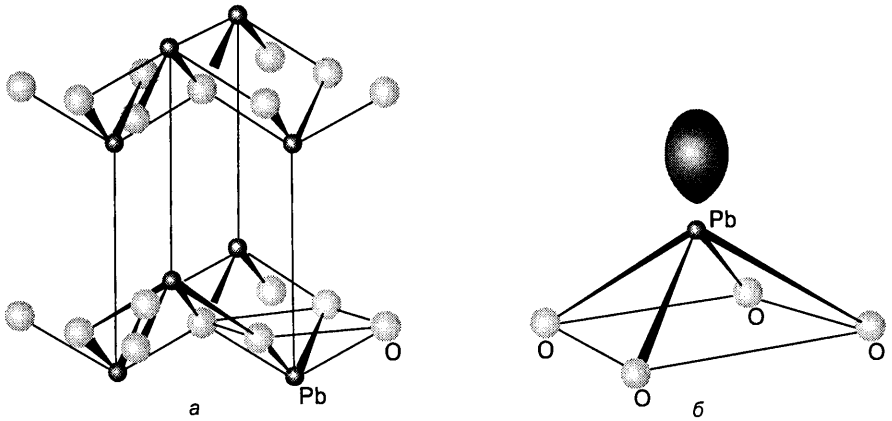


Рис. 9.28. Структура PbO (*а*) и квадратно-пирамидальный фрагмент (*б*), демонстрирующий возможную ориентацию стереохимически активной неподеленной электронной пары.

Дополнение 9.2. *Свинцовые кислотные аккумуляторы*

Свинцовые кислотные аккумуляторы являются наиболее удачным видом перезаряжаемых гальванических элементов. Их химия интересна тем, что показывает роль и кинетики, и термодинамики в процессах, происходящих в ячейках.

В полностью заряженном состоянии активным материалом катода является PbO_2, а анода — свинец; электролит представляет собой разбавленную серную кислоту. Особенность этого процесса состоит в том, что содержащие свинец исходные вещества и продукты реакции на обоих электродах нерастворимы. Во время работы ячейки (когда вырабатывается электрический ток) на катоде идет реакция восстановления Pb(IV) из PbO_2 до Pb(II), который в присутствии серной кислоты осаждается на электроде в виде нерастворимого $PbSO_4$:

$$PbO_2(\text{тв.}) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(\text{тв.}) + 2H_2O(\text{ж.})$$

На аноде свинец окисляется до Pb(II), который также осаждается в виде сульфата:

$$Pb(\text{тв.}) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(\text{тв.}) + 2e^-$$

Полностью реакцию можно записать так:

$$PbO_2(\text{тв.}) + 2HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + Pb(\text{тв.}) \longrightarrow 2PbSO_4(\text{тв.}) + 2H_2O(\text{ж.})$$

Разность потенциалов (приблизительно 2 В) удивительно высока для ячейки, в которой используется водный электролит, и значительно превышает потенциал окисления воды до O_2 (1,23 В). Работа аккумулятора обусловлена высоким перенапряжением (и следовательно, низкой скоростью) окисления H_2O на PbO_2 и восстановления воды на свинце.

9.18. Висмут

Химические свойства висмута поразительным образом иллюстрируют эффект инертной пары. Например, Bi с большим трудом отдает для связывания все пять валентных электронов, большинство соединений висмута содержат Bi(III). Ион Bi^{3+} может считаться пограничным между мягкими и жесткими катионами. Подтверждением этих свойств является то, что $Bi(OH)_3$ и Bi_2S_3 нерастворимы в воде. Приблизительные значения стандартных электродных потенциалов в кислых водных растворах показывают высокую окислительную способность соединений висмута со степенью окисления +5 и слабый электроположительный характер металла:

$$Bi^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Bi(\text{тв.}) \qquad (E^\circ = +0{,}32\ \text{В})$$
$$Bi^{5+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Bi^{3+}(aq) \qquad (E^\circ \approx +2\ \text{В})$$

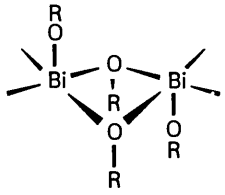
Соединения висмута(V) получают нагреванием оксида Bi_2O_3 с пероксидом натрия:

$$Bi_2O_3(\text{тв.}) + 2Na_2O_2(\text{тв.}) \longrightarrow 2NaBiO_3(\text{тв.}) + Na_2O(\text{тв.})$$

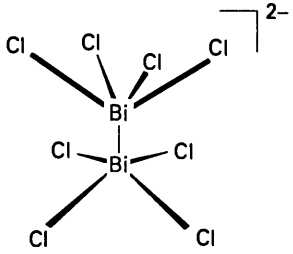
При растворении висмутата натрия в водном растворе кислоты, не дающей комплексы, например $HClO_4$, образуется метастабильная, недостаточно изученная частица, содержащая Bi(V). В приведенной выше полуреакции она обозначена как Bi^{5+}, на самом деле это может быть $[Bi(OH)_6]^-$.

Координационная химия висмута(III) отражает его пограничные свойства, т. е. способность взаимодействовать с мягкими и жесткими лигандами, а также склонность к образованию искаженного координационного окружения. В действительности строение обычно согласуется с моделью ОЭПВО, а искажение геометрии, ожидаемой на основании химической формулы, является результатом присутствия стереохимически активной неподеленной электронной пары. Существование такого «искажения» структуры закономерно для соединений p-элементов в низких степенях окисления и уже обсуждалось для Pb(II) и Sn(II). Таким образом:

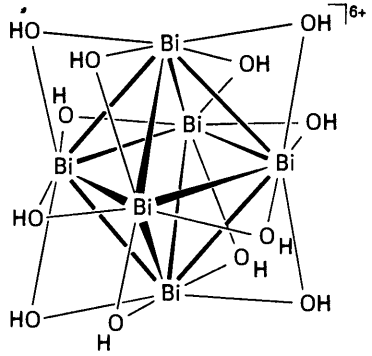
1. При низких координационных числах существует искажение в строении. Например, в соответствии с моделью ОЭПВО BiF_3 в газовой фазе имеет пирамидальное строение.
2. Более сильное искажение структуры наблюдается в соединениях легких металлов p-блока. Действительно, соединения Sb(III) чаще демонстрируют отклонение от плоских структур, чем соединения Bi(III).
3. Маленькие лиганды способствуют искажению структуры. Так, фторидные или алкокси-лиганды непременно приводят к этому. Например, алкоксид висмута с эмпирической формулой $Bi(OC_2H_4OCH_3)_3$ в твердом состоянии имеет цепочечное строение с алкоксидными мостиками и квадратно-пирамидальным окружением висмута (**34**). Аналогично анионный комплекс $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ имеет квадратно-пирамидальную координацию каждого атома висмута (**35**)[1].



34 $Bi(OR)_3$ ($R = C_2H_4OCH_3$)



35 $[Bi_2Cl_8]^{2-}$



36 $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$

[1] *Matchett M. A., Chang M. Y., Buhro W. E.*, «Soluble and volatile alkoxides of bismuth», Inorg. Chem., **29**, 359 (1990).

Интересно отметить, что Bi(III) образует в кислых водных растворах гидроксокомплекс $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$, который представляет собой октаэдр из атомов висмута, связанных мостиковыми группами OH^- по каждому ребру октаэдра (**36**).

Существует три структурных фактора, способствующих искажению в строении соединений, а именно: низкое координационное число, легкий p-элемент в качестве центрального атома и маленькие лиганды.

МЕТАЛЛЫ f-БЛОКА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Каждый ряд из пятнадцати элементов f-блока соответствует заполнению семи $4f$- и $5f$-орбиталей с f^0 до f^{14}. Свойства $4f$-элементов — **лантанидов** — чрезвычайно похожи, в то время как химия $5f$-элементов — **актинидов** — очень разнообразна. В общем случае лантаниды обозначаются Ln, а актиниды — An.

9.19. Распространенность элементов и получение простых веществ

Не считая прометия, который не имеет стабильных изотопов, наименее распространенный лантанид — тулий подобен иоду по распространенности в земной коре. Основным минеральным источником легких лантанидов является монацит, содержащий смесь лантанидов и тория $(Ln,Th)PO_4$. Другой фосфат-

Таблица 9.14. Названия, символы и свойства лантанидов

Z	*Название*	*Символ*	*Конфигурация иона* M^{3+}	$E°$, *В*	$r(M^{3+})$, *Å*[а]	*Степень окисления*[б]
57	Лантан	La	[Xe]	−2,38	1,16	**3**
58	Церий	Ce	$[Xe]4f^1$	−2,34	1,14	**3**, 4
59	Празеодим	Pr	$[Xe]4f^2$	−2,35	1,13	**3**, 4
60	Неодим	Nd	$[Xe]4f^3$	−2,32	1,11	2(н), **3**
61	Прометий	Pm	$[Xe]4f^4$	−2,29	1,09	**3**
62	Самарий	Sm	$[Xe]4f^5$	−2,30	1,08	2(н), **3**
63	Европий	Eu	$[Xe]4f^6$	−1,99	1,07	2(в), **3**
64	Гадолиний	Gd	$[Xe]4f^7$	−2,28	1,05	**3**
65	Тербий	Tb	$[Xe]4f^8$	−2,31	1,04	**3**, 4
66	Диспрозий	Dy	$[Xe]4f^9$	−2,29	1,03	2(н), **3**
67	Гольмий	Ho	$[Xe]4f^{10}$	−2,33	1,02	**3**
68	Эрбий	Er	$[Xe]4f^{11}$	−2,32	1,00	**3**
69	Тулий	Tm	$[Xe]4f^{12}$	−2,32	0,99	2(н), **3**
70	Иттербий	Yb	$[Xe]4f^{13}$	−2,22	0,99	2(в), **3**
71	Лютеций	Lu	$[Xe]4f^{14}$	−2,30	0,98	**3**

[а] Ионные радиусы для КЧ 8 из [*Shannon R. D.*, Acta Crystallogr., **A32**, 751, 1976].

[б] Выделены шрифтом наиболее устойчивые степени окисления; другие могут быть реализованы в водных (в) или неводных (н) растворах.

Таблица 9.15. Названия, символы и свойства актинидов

Z	*Название*	*Символ*	*Массовое число*	$t_{1/2}$ [а)]	$r(M^{3+})$, Å [б)]	*Степень окисления* [в)]
89	Актиний	Ac	227	21,8 лет	1,26	**3**
90	Торий	Th	232	$1{,}41 \cdot 10^{10}$ лет	—	**4**
91	Протактиний	Pa	231	$3{,}28 \cdot 10^{4}$ лет	1,18	4, **5**
92	Уран	U	238	$4{,}47 \cdot 10^{9}$ лет	1,17	3, 4, 5, **6**
93	Нептуний	Np	237	$2{,}14 \cdot 10^{6}$ лет	1,15	3, 4, **5**, 6, 7
94	Плутоний	Pu	244	$8{,}1 \cdot 10^{7}$ лет	1,14	3, **4**, 5, 6
95	Америций	Am	243	$7{,}38 \cdot 10^{3}$ лет	1,12	**3**, 4, 5, 6
96	Кюрий	Cm	247	$1{,}6 \cdot 10^{7}$ лет	1,11	**3**, 4
97	Берклий	Bk	247	$1{,}38 \cdot 10^{3}$ лет	1,10	**3**, 4
98	Калифорний	Cf	249	350 лет	1,09	**3**, 4
99	Эйнштейний	Es	254	277 дн.	(1,07)	**3**, 4
100	Фермий	Fm	257	100 дн.		2, **3**
101	Менделевий	Md	258	55 дн.	(1,04)	2, **3**
102	Нобелий	No	259	1,4 ч		**2**, 3
103	Лоуренсий	Lr	260	3 мин	(1,02)	**3**

[а)] Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа.

[б)] Ионные радиусы для КЧ 6 из [*Shannon R. D.*, Acta Crystallogr., **A32**, 751 (1976)]. Оценочные значения в скобках из [*Brüchle W. et al.*, Inorg. Chim. Acta, **146**, 267 (1988)].

[в)] Степени окисления в водных растворах, основная степень окисления выделена шрифтом [*Seaborg G. T., Loveland W. D.*, The elements beyond uranium. Willey Interscience, New York, 1990, p. 84].

ный минерал, ксенотим — основной источник иттрия и тяжелых лантанидов[1)]. Основная степень окисления лантанидов +3 (табл. 9.14). Способность церия окисляться до Ce(IV), а европия — восстанавливаться до Eu(II) может служить основой химического способа отделения этих металлов от других лантанидов. Разделение оставшихся лантанидов при многотоннажном производстве осуществляется многократной жидкостной экстракцией, при которой ионы распределяются между водной фазой и органической, содержащей комплексообразующий реагент. Для достижения высокой чистоты разделяемых лантанидов используют метод ионообменной хроматографии, который детально описан ниже в этом разделе. Чистые лантаниды, а также их смесь получают электролизом расплава их галогенидов.

Сплав легких лантанидов, содержащий церий, в промышленности известен как *мишметалл*. Он используется в производстве стали для удаления таких примесей, как кислород, водород, сера и мышьяк, которые уменьшают механическую прочность и ковкость стали.

После висмута ($Z = 83$) не существует элементов, имеющих стабильные изотопы, но у двух актинидов — тория (Th, $Z = 90$) и урана (U, $Z = 92$) — есть долгоживущие изотопы, которые в заметных количествах встречаются в

[1)] Хотя, строго говоря, иттрий не является лантанидом, по радиусу и химическим свойствам он похож на тяжелые лантаниды

природе (табл. 9.15). Остальные актиниды более радиоактивны, чем торий и уран. Их получают путем ядерных реакций. Главная руда урана — уранинит (урановая смолка) — имеет приблизительный состав UO_2. В настоящее время уран в основном используется в ядерных реакторах электростанций, которых сейчас сотни по всему миру.

Основным источником лантанидов является фосфатный минерал монацит, наиболее важный из актинидов — уран — получают из уранинита.

9.20. Лантаниды

Лантаниды — это семейство высокоэлектроположительных элементов, находящихся в 6-м периоде между s- и p-блоками[1)]. Иногда их называют **редкими землями**, однако это неподходящее название, так как они не особенно редки, за исключением прометия, не имеющего стабильных изотопов. У лантанидов впервые наблюдается заполнение f-орбиталей в электронной конфигурации атома в основном состоянии. Химические свойства лантанидов очень похожи, что отличает их от d-элементов, свойства которых в пределах каждого ряда значительно различаются.

Для элементов от La до Yb характерна степень окисления +3, такое постоянство беспрецедентно в периодической системе. Возможно, это связано с высокой чувствительностью $4f$-электронов к заряду вне внутренней оболочки атома, и, если он превышает +3, $4f$-электроны становятся связаны слишком прочно, чтобы вообще участвовать в химических реакциях. Следует отметить, что различные свойства элементов, непосредственно связанные со степенью окисления, меняются весьма значительно. Например, радиусы ионов M^{3+} (табл. 9.14) сильно уменьшаются от 1,16 Å у La^{3+} до 0,98 Å у Lu^{3+}, это уменьшение радиусов на 15% приводит к большому увеличению энтальпии гидратации вдоль ряда. Более детальный анализ показывает, что за счет удачной комбинации энтальпий сублимации, сольватации и ионизации в цикле Борна—Габера для образования акваиона стандартный электродный потенциал восстановления иона La^{3+} до металла (−2,38 В) близок к значению для Lu^{3+} (−2,30 В), находящегося на другом конце ряда.

Кроме общей степени окисления у элементов, для которых возможны конфигурации с полностью свободным (f^0), наполовину заполненным (f^7) и полностью заполненным (f^{14}) f-подуровнем (табл. 9.14), появляются нетипичные степени окисления. Так, Ce^{3+} (f^1) может быть окислен до Ce^{4+}(f^0), который является сильным и часто используемым окислителем. Другим примером нетипичной степени окисления служит ион Eu^{2+}(f^7), который восстанавливает воду.

Ионы Ln^{3+} обладают свойствами жестких кислот, о чем свидетельствует прочность связи с F^- и лигандами, содержащими кислород, а также нахождение в природе в сочетании с ионом PO_4^{3-} в минерале монаците. Уменьшение ионного радиуса от La^{3+} (1,16Å) до Lu^{3+} (0,98Å) вызвано отчасти увеличени-

[1)] Продолжается непрекращающаяся полемика о том, следует ли включать в понятие лантаниды 14 элементов от La до Yb или от Ce до Lu, сместившись вправо на одну позицию. Здесь обсуждаются 15 элементов от La до Lu. Подобная полемика существует и по поводу актинидов. См. [*Jensen W. B.*, J. Chem. Educ., **59**, 634 (1982)].

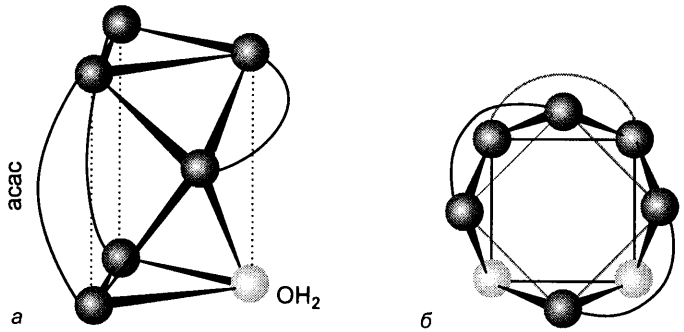


Рис. 9.29. Одношапочная тригональная призма из донорных атомов, окружающих иттербий в соединении $[Yb(acac)_3(OH_2)]$, (*а*) и квадратная антипризма из донорных атомов, окружающих лантан в соединении $[La(acac)_3(OH_2)_2]$, (*б*). Положения хелатных колец acac обозначены дугами.

ем $Z_{эфф}$ при добавлении электронов на $4f$-подуровень (разд. 1.8). Детальные расчеты показывают, что на уменьшение радиусов в этом ряду также реально влияют тонкие релятивистские эффекты. Большинство ионов лантанидов окрашено, а их спектры в твердых комплексных соединениях, как правило, имеют намного более узкие и отчетливые полосы поглощения, чем комплексы d-металлов. Эти спектры связаны с слабыми f—f-электронными переходами. Узость спектральных линий и их нечувствительность к природе лигандов показывают, что f-орбитали имеют меньшую радиальную протяженность, чем заполненные $5s$- и $5p$-орбитали. Точно так же магнитные свойства ионов (которые более полно обсуждаются в гл. 13) можно объяснить, если предположить, что лиганды слабо влияют на поведение f-электронов ионов Ln^{3+} из-за глубокого положения подуровня. Стабилизация полем лигандов не играет никакой роли в химических свойствах комплексов лантанидов.

В комплексах лантаниды часто имеют большие координационные числа и широкое разнообразие координационных полиэдров. Разнообразие в строении хорошо согласуется с представлением о том, что пространственно заглубленные f-электроны не имеют никакого значительного стереохимического влияния, и следовательно, лиганды располагаются с учетом минимального отталкивания лиганд–лиганд. Кроме того, для полидентатных лигандов нужно учитывать их собственые стерические ограничения, как в случае комплексов с s-элементами и Al^{3+}. Например, многие лантаниды образуют комплексы с краун-эфирами и β-дикетонами. Координационное число для акваионов $[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ в водных растворах меняется от 9 для легких лантанидов до 8 для более маленьких и тяжелых представителей конца ряда. Однако эти комплексы очень лабильны и измерения достаточно приблизительны. Такие же значительные отличия в координационных числах и строении наблюдаются для солей и комплексов лантанидов. Например, маленький ион иттербия (Yb^{3+}) образует семикоординационный комплекс $[Yb(acac)_3(OH_2)]$, а более крупный La^{3+} — восьмикоординационный $[La(acac)_3(OH_2)_2]$. По форме эти комплексы представляют собой одношапочную тригональную призму и квадратную антипризму соответственно (рис. 9.29).

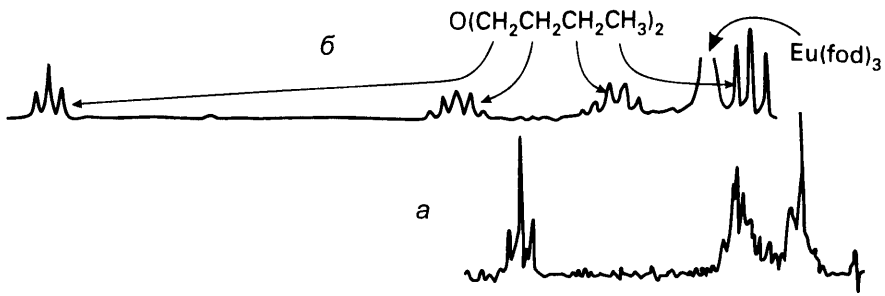
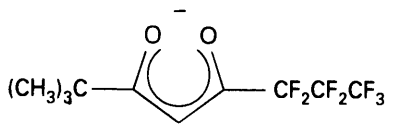


Рис. 9.30. Влияние парамагнитного центра Eu(III) на спектр ЯМР ^1H эфира: *а* — спектр $O(C_4H_9)_2$; *б* — спектр того же эфира, координированного к $[Eu(fod)_3]$. Следует отметить, что самый большой сдвиг наблюдается для CH_2-групп, присоединенных к кислороду. Эти группы самые близкие к парамагнитному Eu(III) в комплексе. [Nuclear magnetic resonance shift reagents. Sievers R. E. ed., Academic Press, New York, 1973]

Частично фторированный β-дикетонат-ион, называемый fod (**37**), образует с Ln^{3+} летучие и растворимые в органических растворителях комплексы. Благодаря своей летучести такие комплексы являются исходными веществами при синтезе из пара лантансодержащих сверхпроводников (разд. 18.5). Кроме того, их растворимость в органических растворителях и наличие доступных координационных мест означают, что их можно использовать как сдвигающие реагенты (шифт-реагенты) в спектроскопии ЯМР. Под воздействием локального магнитного поля лантанидного иона сигналы в спектре координированного лиганда раздвигаются, т. е. весь спектр растягивается (рис. 9.30). Эта методика применима к разнообразным молекулам, имеющим донорные группы, которые могут присоединяться в качестве лиганда к иону лантанида. Больше всего смещается сигнал ядер H, которые ближе всего находятся к лантаниду.



37 fod

Обычно заряженные лиганды прочнее связаны с ионами Ln^{3+} меньшего радиуса, в результате константы устойчивости комплексов увеличиваются от больших, легких ионов элементов начала ряда к более маленьким, тяжелым лантанидам конца ряда. На этом основан удобный метод хроматографического разделения лантанидных ионов (рис. 9.31 и дополнение 9.3). На ранних этапах развития химии лантанидов, до открытия ионообменной хроматографии, для разделения этих элементов использовался более трудоемкий метод дробной кристаллизации.

Соединения лантанидов находят широкое применение, во многих случаях оно связано с f—f-электронными переходами: оксид и ортованадат европия используется в качестве красного люминофора в телевизорах и дисплеях ком-

пьютеров, а неодим (Nd^{3+}), самарий (Sm^{3+}) и гольмий (Ho^{3+}) — в твердофазных лазерах.

Основная степень окисления лантанидов равна +3. Ce(IV) и Eu(II) — два основных исключения из этого правила. При переходе от La^{3+} к Lu^{3+} радиусы ионов уменьшаются на 15%.

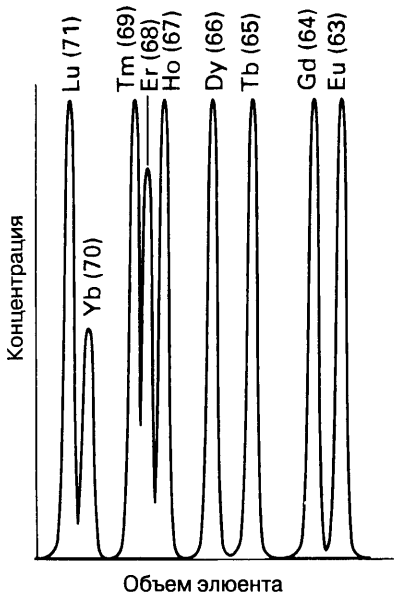


Рис. 9.31. Элюирование ионов тяжелых лантанидов из катионообменной колонки с использованием 2-гидроксиизобутирата аммония в качестве элюента. Следует отметить, что лантаниды с бóльшими атомными номерами выходят первыми, потому что они имеют меньший радиус и более прочный комплекс с 2-гидроксиизобутиратом аммония.

Дополнение 9.3. *Ионный обмен*

При проведении ионообменного разделения раствор, содержащий ионы лантанидов, помещают в верхнюю часть катионообменной колонки, заполненной обычно натриевой формой сульфокатионита на основе полистирола. Ионы Ln^{3+} легко замещают ионы Na^+, образуя зону лантанидов в верхней части колонки. Для перемещения ионов вниз и достижения эффективного разделения через колонку медленно пропускают раствор, содержащий анионный лиганд (цитрат, лактат или 2-гидроксиизобутират). Эти анионные хелатные лиганды образуют комплексы с лантанидами. Поскольку комплексы обладают меньшим положительным зарядом, чем исходный ион Ln^{3+}, они менее прочно удерживаются смолой и переходят раствор. Равновесия, которые устанавливаются между катионами, связанными с ионообменной смолой (смола), и нейтральными или анионными комплексами в растворе, можно представить в следующем виде.

Первоначальное замещение ионов Na^+ на Ln^{3+} в верхней части колонки:

$$Ln^{3+}(aq) + 3Na^+(\text{смола}) \rightleftharpoons Ln^{3+}(\text{смола}) + 3Na^+(aq)$$

Последующее вымывание раствором комплексующего реагента приводит к образованию нейтрального или отрицательно заряженного лантанидного комплекса; чтобы сохранить электронейтральность ионообменной смолы, место лантанидного комплекса занимает катион натрия:

$$3Na^+(aq) + Ln^{3+}(\text{смола}) + 3RCO_2^-(aq) \rightleftharpoons 3Na^+(\text{смола}) + Ln(RCO_2)_3(aq)$$

Наиболее прочно связываются с анионными лигандами катионы Ln^{3+}, имеющие наименьший радиус, поэтому такие ионы вымываются первыми (рис. 9.31).

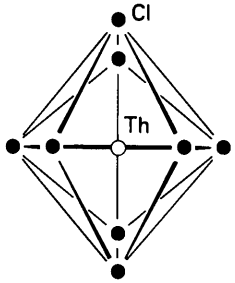
9.21. Актиниды

У четырнадцати элементов от актиния (Ac, $Z = 89$) до нобелия (No, $Z = 102$) происходит заполнение $5f$-подуровня, и в этом смысле они являются аналогами лантанидов. Однако актиниды не проявляют такой же химической однородности, как лантаниды. Общая степень окисления актинидов (в данном контексте они включают элементы от Ac до Lr) равна +3. Однако в отличие от лантанидов начальные члены этого ряда имеют широкий диапазон степеней окисления. Из диаграмм Фроста (рис. 9.32) и данных табл. 9.15 видно, что для начальных элементов ряда (Th, Pa, U и Np) характерны степени окисления больше +3. Для степеней окисления +5 и +6 преобладающими в водных растворах являются линейные или близкие к линейным ионы MO^{2+} и MO_2^{2+}.

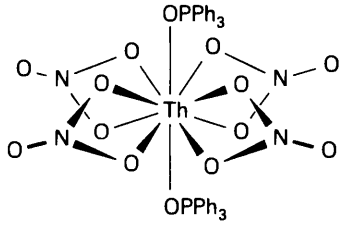
Другая общая особенность актинидов состоит в том, что из-за больших атомных радиусов они обычно имеют высокие координационные числа. Например, у урана в твердом UCl_4 КЧ 8, а в твердом UBr_4 он семикоординационен и имеет пентагонально-бипирамидальное окружение.

а) Торий и уран

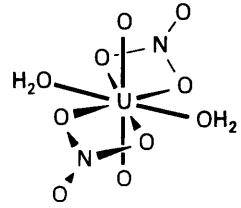
Из-за относительной доступности и низкой радиоактивности тория и урана работы с ними могут проводиться с помощью обычных лабораторных методов. Как видно из рис. 9.32 и табл. 9.15, для тория в водном растворе устойчивы только частицы со степенью окисления +4. Эта же степень окисления преобладает и в его твердых соединениях. Для обычных соединений тория(IV) характерно координационное число 8. Например, ThO_2 имеет структуру флюорита, где атом тория находится внутри куба из ионов кислорода; в $ThCl_4$ КЧ



38 $ThCl_4$



39 $[Th(OPPh_3)_2(NO_3)_4]$



40 $[UO_2(OH_2)_2(NO_3)_2]$

тория также равно 8, но геометрия его координационного окружения иная (**38**). В соединении $Th(OPPh_3)_2(NO_3)_4$ торий имеет КЧ 10, а ионы NO_3^- и группы трифенилфосфиноксида находятся в вершинах двухшапочного куба, окружающего атом металла (**39**).

Химические свойства урана разнообразней, чем тория, потому что для урана возможны все степени окисления от +3 до +6, при этом наиболее устойчивы соединения, где уран имеет степени окисления +4 и +6. Галогениды урана известны для всех степеней окисления, причем координационное число урана уменьшается с увеличением степени окисления. В твердом UCl_3 КЧ урана равно 9, в UCl_4 — 8, в хлоридах U(V) и U(VI)— 6 (U_2Cl_{10} и UCl_6 имеют молекулярное строение). Гексафторид урана используется при разделении изотопов

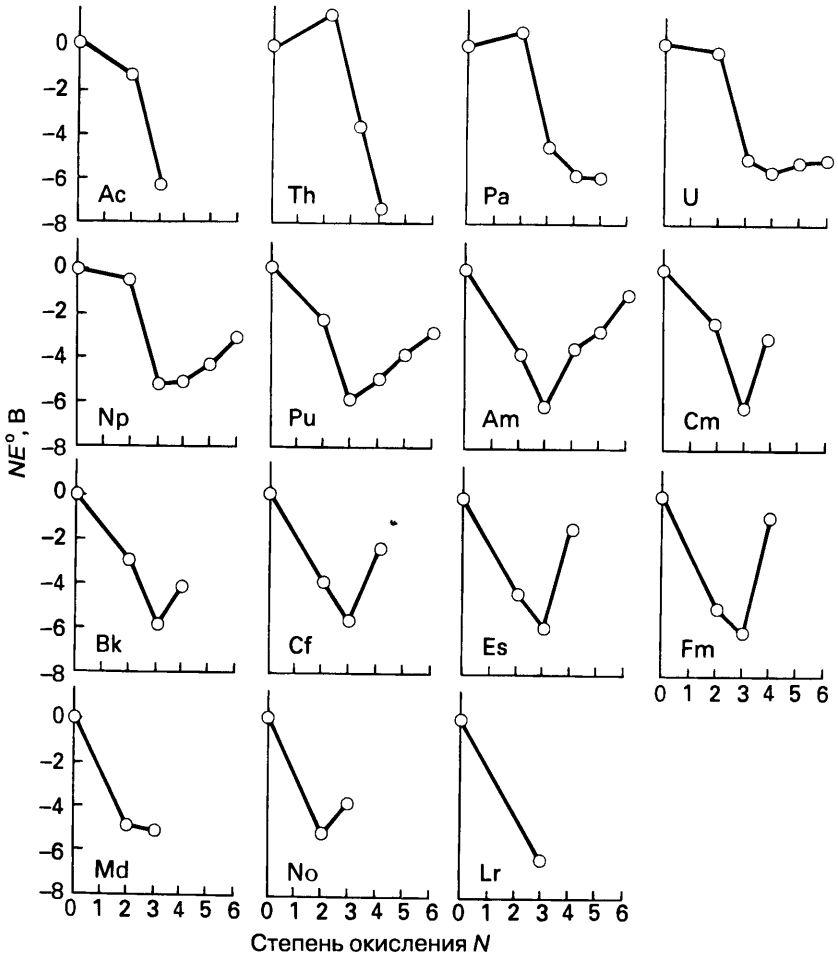


Рис. 9.32. Диаграммы Фроста для актинидов в кислом водном растворе [Химия актиноидов/ Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морсса Л. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 3, 1999, с. 186.].

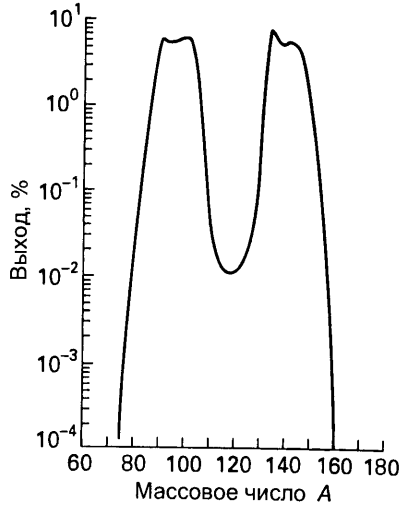


Рис. 9.33. Сглаженное распределение по массам продуктов распада ^{235}U, облученного тепловыми нейтронами [*Seaborg G. T., Loveland W. D.*, The elements beyond uranium. Wiley, New York, 1990].

урана методами газовой диффузии или газового центрифугирования, что объясняется высокой летучестью UF_6 (он возгоняется при 57°C), а также тем, что фтор существует только в виде одного изотопа,

Уран не образует защитной окисной пленки и поэтому при длительном контакте с воздухом окисляется, давая сложную смесь оксидов. Наиболее важный оксид урана UO_3 растворяется в кислотах, образуя уранил-ион UO_2^{2+}. В воде этот ярко-желтый флуоресцирующий ион образует комплексы со многими анионами, например NO_3^- (**40**) и SO_4^{2-}. В отличие от угловой формы иона VO_2^+ и других подобных частиц с конфигурацией центрального атома d^0 ионы AnO_2^{2+}, где An = U, Np, Pu и Am, являются линейными во всех комплексах, что объясняют как участием в связи f-орбиталей, так и релятивистским эффектом. В отличие от лантанидов у легких актинидов f-орбитали могут участвовать в образовании связей, поэтому спектры комплексов актинидов сильно зависят от лигандов.

Отделение урана от большинства других металлов основано на экстракции нейтрального нитратного комплекса уранила $[UO_2(OH_2)_4(NO_3)_2]$ из водной фазы в полярную органическую фазу, например раствор трибутилфосфата в углеводороде. Экстракция такого типа используется для отделения актинидов от других продуктов отработанного ядерного топлива.

Расщепление тяжелых элементов, например ^{235}U, происходит при бомбардировке их нейтронами. Тепловые нейтроны (нейтроны с низкими скоростями) вызывают распад ^{235}U, что приводит к образованию двух ядер со средней массой и выделению большого количества энергии, поскольку удельная энергия связи неуклонно уменьшается с ростом атомного номера после 26 (см. рис. 1.2). С большой вероятностью происходит несимметричное расщепление ядер урана, что подтверждают два «горба» на графике распределения продуктов распада (рис. 9.33), максимумы находятся вблизи массовых чисел 95 (Mo) и 135 (Ba). Продукты распада всегда являются нестабильными нуклидами. Наиболее

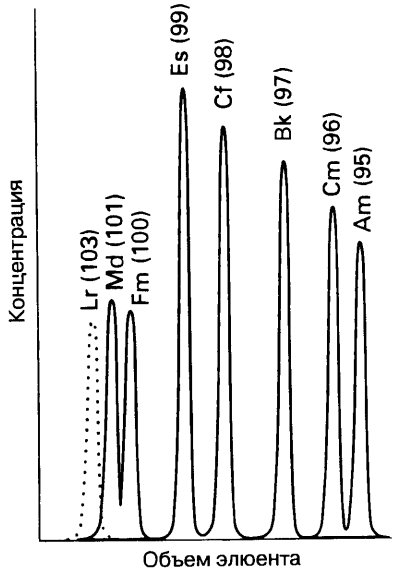


Рис. 9.34. Элюирование ионов тяжелых актинидов из ионообменной колонки с использованием 2-гидроксиизобутирата аммония в качестве элюента. Обратите внимание на аналогичную последовательность элюирования на рис. 9.31. Как и у ионов Ln^{3+}, более тяжелые (маленькие) ионы An^{3+} вымываются первыми. [Химия актиноидов/ Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морсса Л. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 3, 1999, с. 17.]

неприятны те, у которых период полураспада находится в пределах от нескольких лет до столетий, так как они распадаются достаточно быстро, чтобы быть высокорадиоактивными, но недостаточно быстро, чтобы исчезнуть за удобный промежуток времени.

Сложные задачи выделения, иммобилизации и хранения нежелательных отходов радиоактивного распада не решены в достаточной степени. Одно из предложений сводится к остекловыванию ненужных продуктов деления, остающихся после экстракции урана, плутония и других делящихся материалов, с последующим захоронением в устойчивых геологических слоях, не контактирующих с грунтовыми водами.

Обычные изотопы урана и тория имеют низкий уровень радиоактивности, поэтому их химия хорошо развита. Уранил-катион (линейная группировка OUO^{2+}) является важной частицей, которая образует соединения с большим числом донорных атомов.

б) Элементы, стоящие в периодической системе после америция

Свойства америция (Am, $Z = 95$) и элементов, стоящих в периодической системе после него, похожи на свойства лантанидов. С увеличением порядкового номера состояние M(III) становится значительно устойчивее более высоких степеней окисления. Степень окисления +3 наиболее характерна для кюрия (Cm), берклия (Bk), калифорния (Cf) и эйнштейния (Es), поэтому эти элементы напоминают лантаниды.

Значительные различия в химических свойствах лантанидов и легких актинидов вызвало полемику о месте актинидов в периодической системе. Например, до 1945 г. уран помещали под вольфрамом, так как оба они имеют максимальную степень окисления +6. Преимущественная степень окисления +3 у более тяжелых актинидов явилась основой для установления местоположения этих элементов в периодической таблице. Сходство тяжелых актинидов и лантанидов можно проиллюстрировать их поведением при ионообменном разделении (ср. рис. 9.34 и 9.31).

Из-за малых количеств материала, доступного в большинстве случаев, и сильной радиоактивности химические свойства элементов, расположенных после америция, были определены экспериментами, выполненными в масштабе микрограмма или даже нескольких сотен атомов. Например, комплекс актинид-иона был поглощен, а затем выделен из одного шарика ионообменной смолы диаметром порядка 0,2 мм. У наиболее тяжелых и нестабильных элементов, расположенных после актинидов, таких, как хассий ($Z = 108$), время жизни слишком мало для химического выделения, так что идентификация элемента основана только на свойствах испускаемого излучения.

Степень окисления +3 становится наиболее характерной для элементов, стоящих в периодической системе после америция. Из-за высокой радиоактивности и соответственно короткого периода полураспада их химические свойства исследованы неполностью.

Пример 9.6. ***Оценка окислительно-восстановительной устойчивости ионов актинидов.*** Используя диаграмму Фроста для тория (рис. 9.32), опишите относительную устойчивость Th(II) и Th(III).

Ответ. Начальный наклон линии на диаграмме Фроста указывает, что Th^{2+} может быть получен действием мягкого окислителя. Однако точка, отвечающая Th(II), находится выше линии, соединяющей точки Th(0) и ионов Th в более высоких степенях окисления, поэтому Th(II) склонен к диспропорционированию. Th(III) легко окисляется до Th(IV), а крутой отрицательный наклон линии указывает, что его можно окислить водой:

$$Th^{3+}(aq) + H^+(aq) \rightarrow Th^{4+}(aq) + \frac{1}{2}H_2(г.)$$

Используя приложение 2, можно подтвердить, что эта реакция термодинамически очень благоприятна, так как $E^\circ = +3{,}8$ В. Таким образом, в водных растворах преимущественно существует Th(IV).

Вопрос 9.6. Используя диаграмму Фроста и приложение 2, определите наиболее устойчивый ион урана в кислом водном растворе в присутствии воздуха и напишите его формулу.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Comprehensive coordination chemistry, ed. Wilkinson G., Gillard R. D., McCleverty J. Pergamon Press, Oxford, 1987 et seq. Первый том этого издания посвящен общим вопросам, в следующих томах подробно обсуждается координационная химия каждого металла.

А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988. Эта книга — хороший справочник по структуре соединений металлов.

Следующие два справочника содержат обширную информацию об элементах-металлах, особое внимание уделяется сырьевым источникам, методам выделения и применению.

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH, Weinheim, 1990 et seq.

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1991 et seq.

Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R.B. King. Wiley, New York, 1994. Здесь можно посмотреть статьи, посвященные конкретным металлам.

Seaborg G.T. Loveland W.D., The elements beyond uranium. Wiley-Interscience, New York, 1990. Этот учебник по трансурановым элементам описывает их открытие и содержит хорошие первоначальные сведения о их разделении, обнаружении и химических свойствах.

Soloveichik G.L., «Actinide coordination chemistry». In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R.B. King, Vol. 1. Wiley, New York, 1994 pp. 2–19.

УПРАЖНЕНИЯ

9.1 Без использования справочных материалов нарисуйте *s*-блок периодической системы с указанием символов элементов и укажите закономерности в изменении: а) температур плавления металлов; б) радиусов катионов; в) склонности пероксидов к термическому разложению до оксидов.

9.2 Из приведенных ниже пар выберите то вещество, которое легче образует указанное соединение или участвует в данном процессе. В каждом случае свой ответ обоснуйте, учитывая периодические изменения свойств элементов и физические основы процессов. а) Cs^+или Mg^{2+} образует ацетатный комплекс; б) Be или Sr растворяется в жидком аммиаке в отсутствие воздуха; в)Li^+ или K^+ образует комплекс с 2.2.2-криптандом.

9.3 Сопоставьте координационное окружение ионов металла в каждой из следующих пар соединений и дайте возможное объяснение различий: а) CaF_2 и MoS_2; б) CdI_2 и $MoCl_2$; в) BeO и CaO; г) ацетат молибдена(II) и ацетатное соединение бериллия, полученное из слабощелочного раствора.

9.4 Без использования периодической таблицы схематически изобразите первый ряд *d*-блока, включая символы элементов. Обозначьте буквой С те элементы, для которых наиболее характерна степень окисления, равная номеру группы; буквой О — те, для которых степень окисления, равная номеру группы, достижима, но такие соединения являются сильными окислителями; а те, для которых степень окисления, равная номеру группы, недостижима, — буквой N.

9.5 Укажите, как меняется устойчивость соединений элементов в высшей степени окисления сверху вниз по группе для элементов-металлов *d*- и *p*-блоков. Проиллюстрируйте эту закономерность, используя стандартные электродные потенциалы в кислых растворах для групп 5, 6 и 13/III.

9.6 Для каждой пары напишите уравнение химической реакции или отметьте, что реакции нет, и подтвердите свой ответ рассуждениями об устойчивости соединений металлов в различных степенях окисления.
а) $Cr^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) \rightarrow$
б) $CrO_4^{2-}(aq) + MoO_2$(тв.) $\rightarrow$
в) $MoO_4^-(aq) + Cr^{3+}(aq) \rightarrow$

9.7 а) Какой ион, $Ni^{2+}(aq)$ или $Mn^{2+}(aq)$, легче образует сульфиды в присутствии H_2S? б) Подтвердите свой ответ указанием закономерности изменения мягкости и жесткости ионов вдоль 4-го периода. в) Напишите уравнение реакции.

9.8 Желательно без использования текста а) выпишите элементы *d*-блока периодической системы; б) укажите металлы, образующие дифториды со структурой рутила или флюорита; в) укажите участок периодической системы, где элементы образуют связь металл–металл в галогенидах, и приведите один пример.

9.9 Напишите уравнение химической реакции, которая происходит при сильном подщелачивании кислого раствора *цис*-$[RuL(H_2O)Cl]^+$ при 0,2 В (см. рис. 9.12). Напишите уравнения каждой последующей химической реакции, которая происходит с тем же комплексом при pH 6, если потенциал окружающей среды постепенно увеличивается от 0,2 В до 1,0 В. Приведите другие примеры того, как окислительно-восстановительное состояние центрального атома металла влияет на степень протонирования кислородного лиганда.

9.10 Дайте обоснованный ответ, будет ли идти данная реакция, и напишите уравнения возможных химических реакций: а) взаимодействие MoO_4^{2-} и Fe^{2+} в кислом водном растворе; б) получение $[Mo_6O_{19}]^{2-}(aq)$ из K_2MoO_4(тв.); в) взаимодействие $ReCl_5$ и водного раствора $KMnO_4$; г) взаимодействие $MoCl_2$ с теплым водным раствором HBr.

9.11 Предположите, какое строение будут иметь следующие ионы; ответ подтвердите соответствующими моделями связей: а) $[Re(py)_4(O)_2]^+$; б) $[V(ox)_2(O)_2]^{3-}$; в) $[Mo(CN)_4(O)_2]^{4-}$; г) $[VOCl_4]^{2-}$.

9.12 Какое из следующих соединений имеет структуру типичную для соединений а) преимущественно ионных; б) в значительной степени ковалентных; в) со связью металл— металл: NiI_2, $NbCl_4$, FeF_2, PtS и WCl_2? Объясните различия и обсудите структуру.

9.13 На основании закономерности в изменении химических свойств металлов дайте обоснованный ответ, будут ли взаимодействовать следующие вещества, и напишите уравнения возможных химических реакций: а) TiO с водным раствором HCl в инертной атмосфере; б) $Ce^{4+}(aq)$ и $Fe^{2+}(aq)$; в) Rb_9O_2 и вода; г) раствор натрия в аммиаке и CH_3OH.

9.14 Укажите вероятное заполнение связывающих и разрыхляющих σ-, π- и δ-орбиталей и порядок связи в следующих тетрагонально-призматических комплексах: а) $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$; б) $[Cr_2(O_2CC_2H_5)_4]$; в) $[Cu_2(O_2CCH_3)_4]$.

9.15 Кислотно-основные свойства жидкого аммиака подобны свойствам воды. Учитывая это, напишите уравнения химических реакций твердого $Zn(NH_2)_2$ в жидком аммиаке с а) NH_4^+; б) KNH_2.

9.16 Дайте обоснованный ответ, будут ли взаимодействовать следующие вещества, и напишите уравнения возможных химических реакций: а) $Hg^{2+}(aq)$ и Cd(тв.); б) $Tl^{3+}(aq)$ и Ga(тв.); в) $[AlF_6]^{3-}(aq)$ и $Tl^{3+}(aq)$.

9.17 Обобщите закономерности в изменении относительной устойчивости соединений элементов групп 13/III и 14/IV в различных степенях окисления и укажите элементы, для которых характерен эффект инертной пары. б) Учитывая сказанное выше, дайте обоснованный ответ, будут ли проходить следующие взаимодействия; для возможных реакций напишите уравнения:

1) $Sn^{2+}(aq)+PbO_2$(тв.) (избыток) $\rightarrow$ ... (в отсутствие воздуха)

2) $Tl^{3+}(aq)+Al$(тв.) (избыток) $\rightarrow$ ... (в отсутствие воздуха)

3) $In^{+}(aq) \rightarrow$ ... (в отсутствие воздуха)

4) $Sn^{2+} + O_2$(воздух) $\rightarrow$ ...

5) $Tl^{+}(aq)+O_2$(воздух) $\rightarrow$ ...

9.18 Используя данные приложения 2, определите стандартные потенциалы для каждой реакции из упражнения 9.17,б. Сравните полученные результаты с качественными оценками, которые вы дали реакциям (1) — (5) в предыдущем упражнении. Совпадают они или нет?

9.19 а) Напишите уравнение реакции какого-либо металла-лантанида с водным раствором кислоты. б) Подтвердите ваш ответ окислительно-восстановительными потенциалами и информацией о наиболее характерной степени окисления лантанидов. в) Назовите два лантанида, которые имеют наибольшую склонность к отклонениям от обычной степени окисления, и соотнесите эти отклонения с электронным строением атомов.

9.20 На основании знаний химических свойств порассуждайте, почему до развития метода ионообменной хроматографии из всех лантанидов легче всего было выделить церий и европий.

9.21 Опишите общую картину распределения элементов, образующихся при распаде ^{235}U под действием тепловых нейтронов, и решите, какие из следующих высокорадиоактивных нуклидов представляют наибольшую радиационную опасность в отработанном радиоактивном топливе ядерных реакторов: а) ^{39}Ar; б) ^{228}Th; в) ^{90}Sr; г) ^{144}Ce.

9.22 Объясните, почему у Eu^{3+} электронные спектры комплексов с различными лигандами одинаковы, а у Am^{3+} — разные.

ЗАДАНИЯ

9.1 Не следует думать о периодической таблице как о фиксированном и однозначном расположении элементов, выдвинутом Менделеевым. В действительности, было много предшественников таблицы Менделеева. Так, в таблице, составленной Уильямом Одлингом в 1864 г., в одной группе находились H, Ag и Au. Менделеев тоже рассматривал много вариантов таблицы, и в одном из них он поставил Na над Cu, Ag и Au. Обсудите аргументы, которые могут быть «за» и «против» каждого из этих вариантов с точки зрения: 1) химических свойств элементов (их возможных степеней окисления, формул и физических свойств простых галогенидов и оксидов); 2) современных представлений об электронном строении атомов и ионов этих элементов.

9.2 Химик-дилетант заявил о существовании нового металла — грубия (Gr), который обладает следующими характеристиками. Металлический Gr реагирует с 1 M водным раствором кислоты (H^+) в отсутствие воздуха с образованием $Gr^{3+}(aq)$ и газообразного H_2. В отсутствие воздуха твердый $GrCl_2$ растворяется в воде, содержащей 1 M H^+, и очень медленно образует также $Gr^{3+}(aq)$ и H_2. При выдерживании на воздухе $Gr^{3+}(aq)$ получается $GrO^{2+}(aq)$. Из этих данных оцените область потенциалов восстановления: а) $Gr^{3+}(aq)$ до металла; б) $Gr^{3+}(aq)$ до твердого $GrCl_2$; в) $GrO^{2+}(aq)$ до $Gr^{3+}(aq)$. Какой известный элемент удовлетворяет описанию грубия?

9.3 В разное время в 3-й группе периодической системы элементы располагались следующим образом:

B		
Al		
Sc	Sc	Sc
Y	Y	Lu
La	La	Lr

Обсудите достоинства каждой классификации, учитывая в качестве критериев следующие химические закономерности: а) устойчивость частиц в различных степенях окисления в водных растворах; б) радиусы атомов и трехзарядных ионов; в) электронные конфигурации атомов.

9.4 Многие соли металлов могут испаряться в незначительной степени при высоких температурах, их строение в газовой фазе изучалось методом электронографии. Приведите ваши соображения о том, какое строение в парах можно ожидать для следующих частиц: а) TaF_5; б) MoF_6.

9.5 Связь в линейном уранил-ионе OUO^{2+} часто объясняют значительным π-связыванием с участием $5f$-орбиталей металла. Используя изображения f-орбиталей, приведенные на рис. 1.16, постройте приемлемую диаграмму молекулярных π-орбиталей с использованием p-орбиталей кислорода.

9.6 На свету в присутствии каталитических количеств $[Pt(P_2O_5H_2)_4]^{4-}$ из пропанола-2 образуется ацетон и H_2 [*Harley E. L., Stiegman E., Vlček Jr A., Gray H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **109**, 5233 (1987); *Smith D. C., Gray H. B.*, Coord. Chem. Rev., **100**, 169 (1990)]. а) Напишите уравнение для суммарной реакции. б) Приведите вероятную схему молекулярных орбиталей для связи металл–металл в этом тетрагонально-призматическом комплексе и укажите природу возбужденного состояния, которое, как считается, ответственно за фотохимию. в) Укажите промежуточные комплексы металла и признаки их существования.

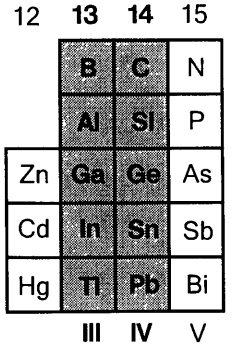
9.7 В начальной стадии переработки урановой руды после ее взаимодействия с 2 M раствором серной кислоты раствор содержит 0,2 моль/л UO_2^{2+} и 0,2 моль/л Fe^{3+} в равновесии с их сульфатными комплексами. Константы устойчивости сульфатных комплексов для UO_2^{2+} имеют значения $\lg K_1 = 3{,}3$, $\lg \beta_2 = 4{,}3$, а для Fe^{3+} $\lg K_1 = 2{,}2$, $\lg \beta_2 = 2{,}5$. Равновесная смесь поглощается в верхней части анионообменной колонки, а затем колонка промывается 2 M раствором $HClO_4(aq)$. (Перхлорат-ион — чрезвычайно слабый лиганд.) а) Какие основные частицы, содержащие металл, находятся в исходном растворе? б) Напишите уравнения для взаимодействия исходного раствора с ионообменной смолой, которая сначала находилась в перхлоратной форме. в) Каково действие 2 M раствора хлорной кислоты на комплексы металлов в растворе? г) Изобразите схематически зависимость от времени концентраций обоих металлов в элюенте, ответ обоснуйте.

9.8 Найдите некорректные утверждения в следующем описании, исправьте их и объясните. а) Натрий растворяется в аммиаке и аминах с образованием катиона натрия и сольватированного электрона или натрид-иона. б) Натрий, растворенный в жидком аммиаке, не будет реагировать с NH_4^+ из-за прочных водородных связей с растворителем. в) Ион $Fe^{2+}(aq)$ более слабый восстановитель, чем $V^{2+}(aq)$, в соответствии с закономерным изменением устойчивости ионов металлов в различных степенях окисления вдоль 3*d*-ряда. г) Соединение WBr_2 имеет слоистую структуру CdI_2 в соответствии с закономерностью образования в бромидах преимущественно ковалентных связей.

9.9 Существование максимальной степени окисления +6 как для урана ($Z = 92$), так и для вольфрама ($Z = 74$) побудило поставить U под W в ранних вариантах периодической таблицы. Когда в 1940 г. был открыт следующий за ураном элемент — нептуний ($Z = 93$), оказалось, что его свойства не соответствуют свойствам рения ($Z = 75$), это заставило подвергнуть сомнению первоначальное расположение урана [*Seaborg G. T., Loveland W. D.*, The elements beyond uranium. Wiley-Interscience, New York, 1990, p. 9, et seq.]. Используя данные о стандартных электродных потенциалах из приложения 2, обсудите различия в устойчивости соединений Np и Re в разных степенях окисления.

9.10 Выделение урана включает как химические, так и физические методы разделения. Используя литературный источник типа энциклопедии, составьте список стадий выделения из руды урана, пригодного в качестве ядерного топлива.

10 ГРУППЫ БОРА И УГЛЕРОДА



Эта и последующие две главы посвящены химическим свойствам элементов *p*-блока, преимущественно неметаллов. Элементы *p*-блока различаются по свойствам намного больше, чем элементы *s*- и *d*-блоков. В отличие от *s*- и *d*-элементов, которые все относятся к металлам, *p*-элементы могут быть как металлами, например алюминий, так и высокоэлектроотрицательными неметаллами, как фтор. Трудно охватить все это многообразие свойств с единой точки зрения, поэтому акценты в изложении материала будут меняться по мере движения вдоль блока. В правой части периода число возможных степеней окисления элементов увеличивается, поэтому наиболее важными являются окислительно-восстановительные свойства. Напротив, для элементов левой части *p*-блока (бор, углерод и кремний) окислительно-восстановительные реакции играют меньшую роль. Однако некоторые элементы групп бора и углерода восполняют этот недостаток способностью образовывать цепи, кольца и кластеры. Соединения с кислородом важны для всех элементов *p*-блока, поэтому обсуждаются достаточно подробно.

Элементы групп 13/III (группа бора) и 14/IV (группа углерода) обладают интересными и разнообразными физическими и химическими свойствами, кроме того, они чрезвычайно важны в технике и в природе. Углерод, естественно, играет центральную роль в органической химии, но он также образует множество бинарных соединений с металлами и неметаллами и широкий спектр металлоорганических соединений (гл. 15 и 16). Сосед углерода по группе — кремний — вместе с кислородом и алюминием образует бóльшую часть минералов земной коры, а углерод в сочетании с водородом и кислородом преобладает в биосфере. Остальные элементы этих двух групп необходимы в современных высоких технологиях, в частности как полупроводники и материалы для волоконной оптики.

ЭЛЕМЕНТЫ

Элементы групп бора и углерода по-разному распространены в земной коре, в океане и в атмосфере. Углерод, кремний и алюминий — распространенные

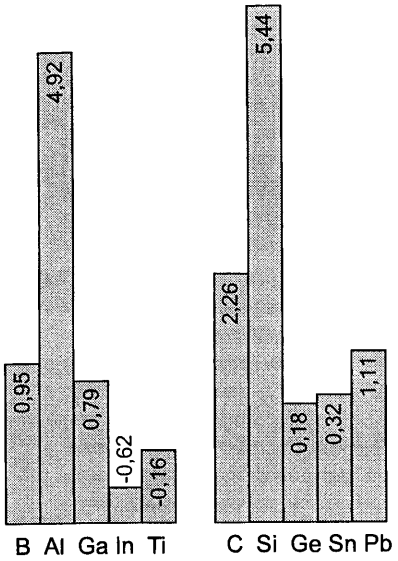


Рис. 10.1. Распространенность (г на 10^3 кг образца) в земной коре элементов групп 13/III и 14/IV. Приведены десятичные логарифмы указанных величин.

элементы (рис. 10.1). Низкая космическая и земная распространенность бора, так же как лития и бериллия, является следствием особенности ядерного синтеза легких элементов (разд. 1.1). Малая распространенность более тяжелых членов этих групп хорошо согласуется с положением о том, что у элементов после железа устойчивость ядер последовательно уменьшается. За исключением германия, все элементы группы углерода более распространены, чем соответствующие члены групп бора и азота. Это различие происходит из-за большей устойчивости ядер с четным числом протонов (и, следовательно, четным атомным номером) по сравнению с ядрами с нечетным числом протонов.

Существует большая разница в химических и физических свойствах элементов при переходе сверху вниз по 13-й и 14-й группам. Наиболее легкие элементы каждой группы являются неметаллами, а наиболее тяжелые — металлами. Сходство химических и физических свойств особенно заметно у бора и его соседа по диагонали — кремния. В соединениях бор и кремний проявляют химическую жесткость, а в форме простых веществ это механически прочные твердые вещества, полупроводники. Существование двух и более значительно отличающихся полиморфных модификаций является обычным для элементов p-блока, и, как будет показано ниже, элементарные бор и углерод хорошо иллюстрируют это правило. Металлы p-блока — галлий, индий, таллий и свинец — были рассмотрены в гл. 9.

Химические свойства бора, углерода, кремния и германия четко соответствуют свойствам неметаллов. По электроотрицательности они близки к водороду и образуют много ковалентных водородных и алкильных соединений. Легкие элементы — бор, алюминий, углерод и кремний — проявляют высокое сродство к кислороду и фтору. Их сродство к кислороду очевидно из существования обширного класса оксоанионов — боратов, карбонатов, алюминатов и силикатов. В сродстве бора и кремния к кислороду и фтору проявляется

Таблица 10.1. Свойства элементов группы бора и углерода

Элемент	$\Delta_{ион}H$, *кДж/моль*	χ[а)]	$r_{ков}$, *Å*[б)]	$r_{ион}$, *Å*[в)]	*Внешний вид и свойства*	*Обычные степени окисления*[г)]
	Группа 13/III					
B	899	2,04	0,85		Темный, полупроводник	**3**
Al	578	1,61	1,43	0,54	Металл	**3**
Ga	579	1,81	1,53	0,62	Металл, т. пл.= 30°C	1, **3**
In	558	1,78	1,67	0,80	Мягкий металл	1, **3**
Tl	589	2,04	1,71	0,89	Мягкий металл	**1**, 3
	Группа 14/IV					
C	1086	2,55	0,77		Твердый изолятор (алмаз)	**4**
					Полуметалл (графит)	
Si	786	1,90	1,17	0,40	Твердый полупроводник	**4**
Ge	760	2,01	1,22	0,53	Металл	2, **4**
Sn	708	1,96	1,40	0,69	Металл	**2**, **4**
Pb	715	2,33	1,75	0,92	Мягкий металл	**2**, 4

[а)] Значения по шкале Полинга, пересчитанные в работе [*Allred A. L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 215 (1961)].

[б)] Ковалентные радиусы взяты из [*Ball M. C., Norbury A. H.*, Physical data for inorganic chemists. Longman, London, 1974].

[в)] Ионные радиусы приведены для КЧ 6 и максимальной степени окисления из [*Shannon R. D.*, Acta. Crystallogr., **A32**, 751 (1975)].

[г)] Наиболее распространенная степень окисления выделена жирным шрифтом.

их диагональное сходство. В отличие от легких элементов более тяжелые таллий и свинец демонстрируют большее сродство к мягким анионам типа I^- и S^{2-}, чем к жестким. Таким образом, таллий и свинец классифицируются как химически мягкие.

Как видно из табл. 10.1, большинство элементов этих двух групп чаще всего проявляют в своих соединениях степень окисления, соответствующую номеру группы (+3 для группы 13/III и +4 для 14/IV). Главными исключениями являются таллий и свинец, для которых более характерны степени окисления на 2 меньше номера группы, т. е. +1 для таллия и +2 для свинца. Эта относительная устойчивость низких степеней окисления — пример эффекта инертной пары (гл. 9).

Наиболее распространенным элементом в группе 13/III является алюминий, а в группе 14/IV — углерод и кремний.

ГРУППА БОРА (ГРУППА 13/III)

В группе бора наблюдается значительное разнообразие структур. Например, сам бор существует в нескольких твердых, тугоплавких полиморфных модификациях[1]. Три твердые фазы, для которых известны структуры, содержат в качестве структурной единицы икосаэдр (20 граней) B_{12} (рис. 10.2). Икосаэдр — это повторяющийся фрагмент в химии бора, он встретится опять в структурах боридов металлов и борогидридов. Все аналоги бора по группе являются металлами, и их химические свойства описаны в гл. 9. Необычен по структуре только галлий, атомы которого в твердой фазе имеют всего одного соседа (этим он напоминает структуру иода).

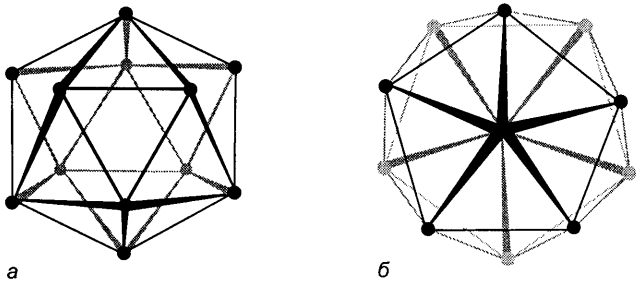


Рис. 10.2. Вид икосаэдра B_{12} в α-ромбоэдрической модификации бора вдоль (*а*) и перпендикулярно (*б*) оси третьего порядка в кристалле. Икосаэдры связаны между собой (3c–2e)-связями.

10.1. Распространенность элементов и получение простых веществ

Легкие элементы группы 13/III встречаются в природе в виде кислородных соединений. Основным источником бора является гидратированный борат натрия — бура $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$. Боксит — главный минерал алюминия — состоит из различных гидратов оксида алюминия, например $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Трудность восстановления оксида алюминия углеродом очевидна из диаграммы Эллингхэма (см. рис. 6.3), которая показывает, что энергия Гиббса образования оксида алюминия значительно более отрицательная величина, чем у его аналогов по группе. Поскольку алюминий распространен в природе и широко используется в качестве конструкционного материала, по объему производства (методом Холла—Эру, разд. 6.1) он далеко опережает все остальные элементы этой группы. В табл. 10.2 суммированы природные источники и методы получения простых веществ.

В природе бор и алюминий встречаются в основном в виде оксидов и оксоанионов.

[1] Однако разнообразие меньше, чем считали прежде, так как все, кроме трех, «полиморфные» модификации в действительности оказались карбидами с высоким содержанием бора типа $B_{50}C$ или $B_{48}Al_3C_2$.

Таблица 10.2. Природные минералы и методы получения неметаллов групп 13/III и 14/IV[a]

Элемент	*Природный источник*	*Метод получения*
Бор	Бура	Восстановление магнием
Углерод	Каменный уголь, углеводороды, графит, древесный уголь	Пиролиз
Кремний	Кремнезем	Восстановление углеродом $SiO_2 + 2C \xrightarrow{\Delta} Si + 2CO$
Германий	Побочный продукт при получении цинка	Восстановление GeO_2 водородом $GeO_2 + 4H_2 \xrightarrow{\Delta} Ge + 2H_2O$

[a] Информация о получении металлов *p*-блока представлена в табл. 9.13.

10.2. Соединения бора с электроотрицательными элементами

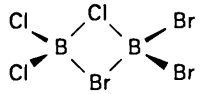
В первой части этого раздела рассматриваются галогениды бора, которые часто используют в катализе в качестве кислот Льюиса. Далее обсуждаются многочисленные оксиды и оксоанионы, а также химия соединений бора с другими электроотрицательными элементами.

а) Галогениды

Все тригалогениды бора, кроме BI_3, могут быть получены непосредственно из элементов. Однако предпочтительным методом получения BF_3 является реакция B_2O_3 с CaF_2 в H_2SO_4. Эта реакция идет как реакция сильной кислоты H_2SO_4 с оксидом и благодаря большому сродству жесткого атома бора к фтору:

$$B_2O_3(\text{тв.}) + 3CaF_2(\text{тв.}) + 6H_2SO_4(\text{ж.}) \longrightarrow 2BF_3(\text{г.}) + 3[H_3O][HSO_4](\text{sol}) + 3CaSO_4(\text{тв.})$$

Молекулы тригалогенидов бора представляют собой плоские треугольники BX_3. В отличие от галогенидов других элементов этой группы они являются мономерами в газе, жидкости и твердой фазе. Однако замещение галогенов проходит, возможно, через образование и диссоциацию промежуточного димера с галогенидными мостиками (**1**). Трифторид и трихлорид бора — газы, трибромид — летучая жидкость, а трииодид — твердое вещество (табл. 10.3). Это закономерное уменьшение летучести согласуется с усилением дисперсионных сил при увеличении числа электронов в молекулах.



1 Br_3BBCl_3

Таблица 10.3. Характерные свойства тригалогенидов бора

	Галогенид	*т. пл.*, °C	*т. кип.*, °C	$\Delta_f G°$, *кДж/моль*[a)]
BX_3, X =	F	−127	−100	−1112
	Cl	−107	12	−339
	Br	−46	91	−232
	I	49	210	+21

[a)] Для образования газообразного тригалогенида при 25°C.

Тригалогениды бора являются кислотами Льюиса. Уже обращалось внимание, что порядок изменения силы этих кислот ($BF_3 < BCl_3 \leqslant BBr_3$) противоположен изменению электроотрицательности присоединенного галогена (разд. 5.8). Такое изменение происходит из-за усиления π-связывания X−B для легких маленьких галогенов, что приводит к частичному заполнению p-орбиталей атома B электронами от атомов галогена (рис. 10.3). Все тригалогениды бора образуют обычные комплексы Льюиса с подходящими основаниями, как в реакции:

$$BF_3(г.) + :NH_3(г.) \longrightarrow F_3B{-}NH_3(тв.)$$

Однако хлорид, бромид и иодид бора чувствительны к протолизу слабыми источниками протонов, такими, как вода, спирт и даже амин. Как видно из схемы 10.1, эти реакции вместе с реакциями обмена очень полезны в препаративной химии. Примером является быстрый гидролиз BCl_3:

$$BCl_3(г.) + 3H_2O(ж.) \longrightarrow B(OH)_3(aq) + 3HCl(aq)$$

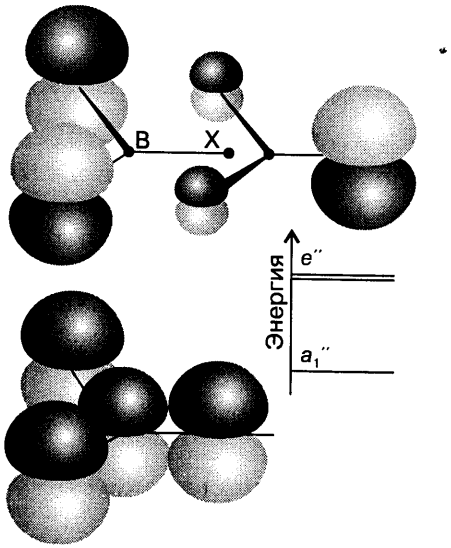


Рис. 10.3. Связывающие π-орбитали в тригалогениде бора в значительной степени локализованы на электроотрицательных атомах галогенов, но перекрывание с p-орбиталью бора существенно для a_1''-орбитали.

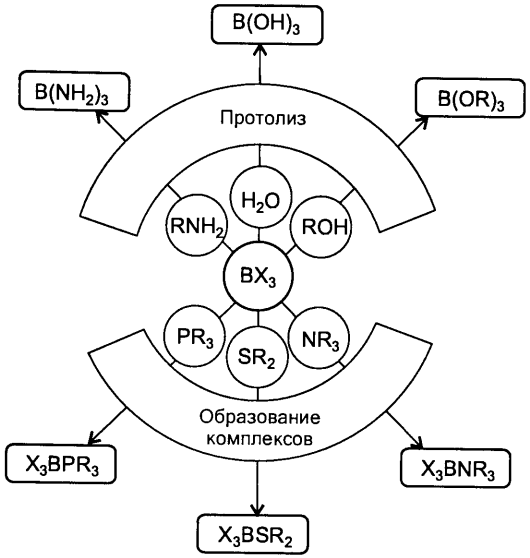


Схема 10.1. Реакции галогенидов бора (X = галоген).

Возможно, первой стадией этой реакции является образование комплекса $Cl_3B{-}OH_2$, который затем отщепляет HCl и дальше взаимодействует с водой.

Пример 10.1. ***Химические свойства тригалогенидов бора.***

Предскажите продукты взаимодействия следующих веществ и напишите для них уравнения реакций: а) BF_3 и избыток NaF в кислом водном растворе; б) BCl_3 и избыток NaCl в кислом водном растворе; в) BBr_3 и $NH(CH_3)_2$ в углеводородном растворителе.

Ответ. а) Ион F^- — жесткое и довольно сильное основание; BF_3 — жесткая и сильная кислота Льюиса с большим сродством к F^-. Таким образом, реакция должна привести к образованию комплекса

$$BF_3(г.) + F^-(aq) \longrightarrow [BF_4]^-(aq)$$

Избыток ионов F^- и кислота предотвращают образование продуктов гидролиза, таких, как $[BF_3(OH)]^-$, которые получаются при высоких значениях pH. б) В отличие от связи B−F, которая слабо чувствительна к гидролизу, связи бора с другими галогенами сильно гидролизуются водой. Можно предвидеть, что BCl_3 будет в большей степени подвергаться гидролизу, чем координировать ион Cl^- в водной среде:

$$BCl_3(г.) + 3H_2O(ж.) \longrightarrow B(OH)_3(aq) + 3HCl(aq)$$

в) Трибромид бора вступает в реакцию протолиза с образованием связи B−N:

$$BBr_3(г.) + 6NH(CH_3)_2 \longrightarrow B(N(CH_3)_2)_3 + 3[NH_2(CH_3)_2]Br$$

В этой реакции образовавшийся HBr взаимодействует с избытком диметиламина.

Вопрос 10.1. Напишите и объясните уравнения вероятных реакций между: а) BCl_3 и этанолом; б) BCl_3 и пиридином в углеводородном растворителе; в) BBr_3 и $F_3BN(CH_3)_3$.

Тетрафтороборат-анион BF_4^-, о котором шла речь в примере 10.1, используется в препаративной химии, когда требуется относительно большой некоординирующий анион. Тетрагалогеноборатные анионы BCl_4^- и BBr_4^- могут быть получены в неводных растворителях. Однако вследствие легкости, с которой связи B–Cl и B–Br подвергаются сольволизу, эти анионы устойчивы только в отсутствие воды и спиртов.

Галогениды бора являются исходными веществами при синтезе многих соединений бора с углеродом и псевдогалогенами. В качестве примеров можно привести образование алкилборных и арилборных соединений, например триметилбора, получающегося по реакции трифторида бора с метильным реактивом Гриньяра в эфире:

$$BF_3 + 3CH_3Mg \longrightarrow B(CH_3)_3 + \text{галогениды магния}$$

В случае избытка реактива Гриньяра (или литийорганического соединения) образуются тетраалкил- или тетраарилбораты:

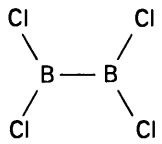
$$BF_3 + Li_4(CH_3)_4 \longrightarrow Li[B(CH_3)_4] + 3LiF$$

Получены галогениды бора, содержащие связь B–B. Наиболее известны среди них соединения B_2X_4, где X = F, Cl и Br, и тетраэдрический кластер B_4Cl_4. Молекула B_2Cl_4 в твердой фазе плоская (**2**), а в парах два фрагмента BCl_2 развернуты на 90° (**3**). Это различие означает, что вращение по связи B–B происходит достаточно легко, что соответствует одинарной связи.

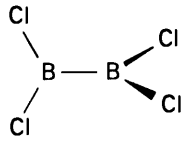
Один из способов получения B_2Cl_4 состоит в воздействии электрического разряда на газообразный BCl_3 в присутствии поглотителя атомов Cl, например паров ртути. Спектроскопические данные показали, что при облучении BCl_3 потоком электронов образуется BCl:

$$BCl_3(\text{г.}) \xrightarrow{\text{электр. разряд}} BCl(\text{г.}) + 2Cl(\text{г.})$$

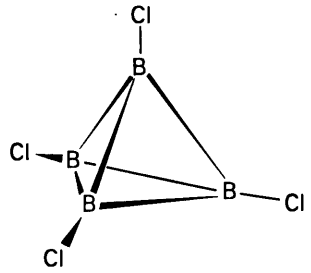
Атомы хлора захватываются парами ртути с образованием Hg_2Cl_2(тв.), а фрагменты BCl, вероятно, объединяются с BCl_3, что приводит к молекуле B_2Cl_4.



2 D_{2h}



3 D_{2d}



4 B_4Cl_4

Для получения B_2X_4 из B_2Cl_4 можно использовать реакции обмена. Термическая устойчивость таких производных возрастает с увеличением способности групп X к образованию π-связи с атомом B:

$$B_2Cl_4 < B_2F_4 < B_2(OR)_4 \ll B_2(NR_2)_4$$

Долгое время считалось, что для существования соединений B_2X_4 важно наличие у группы X свободной пары электронов, однако были получены аналогичные арильные и алкильные соединения. Соединения, которые могут существовать при комнатной температуре, содержат объемные группы, как в $B_2(^tBu)_4$.

Тетрахлорид дибора — очень реакционноспособная летучая жидкость. Одной из интересных реакций B_2Cl_4 является присоединение по двойной связи C=C:

$$B_2Cl_4 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{низкая температура}} Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$$

Вторичным продуктом при получении B_2Cl_4 является B_4Cl_4, светло-желтое твердое вещество, молекулы которого содержат тетраэдр из атомов B (**4**). Соединения B_4Cl_4 и B_2Cl_4 не имеют аналогов среди боранов (например, B_2H_6), описанных ниже. Такое различие может быть следствием способности галогенов образовывать π-связь за счет своей свободной электронной пары и свободной p-орбитали бора (как показано на рис. 10.3).

Тригалогениды бора используют в качестве кислот Льюиса, причем BCl_3 является более сильной кислотой, чем BF_3. Они представляют собой важные электрофильные соединения для образовании связи бор—элемент. Известны также субгалогениды типа B_2Cl_4.

б) Оксиды и оксосоединения

Борная кислота $B(OH)_3$ в водном растворе является очень слабой кислотой Брёнстеда. Однако в этом случае существует более сложное равновесие, чем в обычных реакциях переноса протона по Брёнстеду, которые характерны для оксокислот других p-элементов. Сама по себе борная кислота прежде всего слабая кислота *Льюиса*, и в действительности источником протонов является комплекс ее с водой $H_2OB(OH)_3$:

$$B(OH)_3(aq) + 2H_2O(\text{ж.}) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + [B(OH)_4]^-(aq) \qquad pK_a = 9{,}2$$

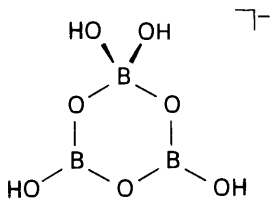
Для легких элементов обеих групп, характерна полимеризация анионов путем конденсации с потерей H_2O. Так, в концентрированных нейтральных или щелочных растворах образуется полиядерный анион (**5**) в результате следующего равновесия:

$$3B(OH)_3(aq) \rightleftharpoons [B_3O_3(OH)_4]^-(aq) + H^+(aq) + 2H_2O(\text{ж.}) \qquad K = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$$

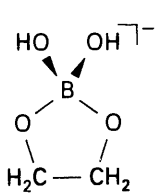
Реакция борной кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты приводит к образованию **борных эфиров** с общей формулой $B(OR)_3$:

$$B(OH)_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3H_2O$$

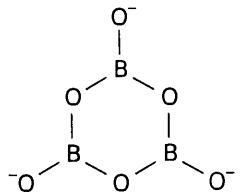
Борные эфиры значительно более слабые кислоты Льюиса, чем тригалогениды, возможно, из-за того, что атом O действует как внутримолекулярный π-донор, аналогично атому F в BF_3 (разд. 5.8), и смещает электронную плотность на p-орбиталь атома бора. Таким образом, сопоставление кислотности по Льюису показывает, что атом O по сравнению с атомом F является более эффективным π-донором по отношению к атому B. 1,2-Диолы образуют особенно прочные борные эфиры за счет хелатного эффекта (разд. 7.7), в результате получаются циклические соединения (**6**).



5 $[B_3O_3(OH)_4]^-$



6



7 $[B_3O_6]^{3-}$

Подобно кремнию и алюминию, бор образует разнообразные полимерные бораты, как циклические, так и цепочечные. Примером является циклический полиборат-анион $[B_3O_6]^{3-}$ (**7**) — сопряженное основание (**5**). Следует отметить, что атом бора может иметь координационное число 3, как в (**7**), и 4, как в $[B(OH)_4]^-$ и для одного из атомов B в (**5**). В полиборатах соседние атомы B объединяются через один атом O, как в (**7**) и (**5**); структуры, в которых ближайшие атомы бора объединены через два или три атома O, неизвестны.

Быстрое охлаждение расплавленных B_2O_3 и боратов металлов приводит к образованию боратных стекол. Хотя сами эти стекла малоприменимы на практике, сплав бората натрия с диоксидом кремния приводит к образованию боросиликатного стекла (пирекс), которое имеет низкий коэффициент термического расширения и соответственно не трескается при быстром нагревании или охлаждении (разд. 18.6). Боросиликатные стекла широко используются для изготовления лабораторной и кухонной посуды.

Бор проявляет высокое сродство к кислороду, примерами его соединений с кислородом служат оксид B_2O_3, соли полиборат-анионов и боросиликатные стекла.

в) Соединения с азотом

Простейшее соединение бора с азотом BN легко синтезировать нагреванием оксида бора с соединениями азота:

$$B_2O_3(\text{ж.}) + 2NH_3(\text{г.}) \xrightarrow{1200^\circ C} 2BN(\text{тв.}) + 3H_2O(\text{г.})$$

Нитрид бора, образующийся в результате этой реакции, — термодинамически устойчивая фаза при нормальных лабораторных условиях, он построен из плоских слоев атомов, подобных слоям в графите (разд. 10.8). Плоские слои из

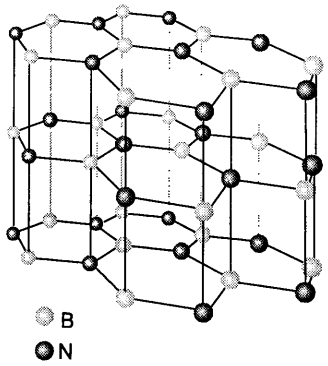


Рис. 10.4. Слоистая гексагональная структура нитрида бора. Следует отметить, что кольца расположены друг под другом.

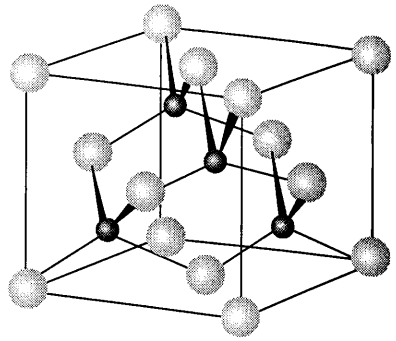


Рис. 10.5. Строение кубической фазы нитрида бора (структура сфалерита).

чередующихся атомов B и N состоят из шестиугольников, сочлененных сторонами, как и в графите, причем расстояние B—N в слое (1,45 Å) намного меньше расстояния между слоями (3,33 Å, рис. 10.4). Структуры графита и нитрида бора отличаются расположением соседних слоев. В нитриде бора шестиугольные кольца расположены точно друг над другом с чередующимися атомами B и N в последующих слоях, тогда как в графите шестиугольники в соседних слоях сдвинуты друг относительно друга. Расчет молекулярных орбиталей показал, что упаковка слоев в BN определяется частичным положительным зарядом на атомах бора и частичным отрицательным зарядом на атомах азота. Такое распределение зарядов вызвано разницей в электроотрицательностях этих двух элементов ($\chi_П(B) = 2{,}04$, $\chi_П(N) = 3{,}04$).

Как и неочищенный графит, слоистый нитрид бора представляет собой скользкий на ощупь материал и используется как смазка. Однако в отличие от графита он не окрашен и является изолятором из-за широкой запрещенной зоны между заполненной и свободной π-зонами. Ширина запрещенной зоны для BN согласуется с его высоким удельным сопротивлением и слабым поглощением в видимой области спектра. По той же причине BN образует намного меньше интеркалатов, чем графит (разд. 10.8).

Слоистый нитрид бора переходит в более плотную кубическую фазу при высоких давлении и температуре (60 кбар и 2000°C, рис. 10.5). Эта фаза является кристаллическим аналогом алмаза, но механически несколько менее твердая (рис. 10.6), так как имеет меньшую энтальпию кристаллической решетки. Кубический нитрид бора используется в качестве абразива в высокотемпературных процессах, когда алмаз нельзя применять из-за образования карбидов с обрабатываемым материалом.

Существует много молекулярных соединений, содержащих связь B—N. При их обсуждении следует помнить, что группировка BN изоэлектронна CC, и, следовательно, существует аналогия между этими веществами и углеводородами. Многие **амин-бораны** — бороазотные аналоги углеводородов — можно по-

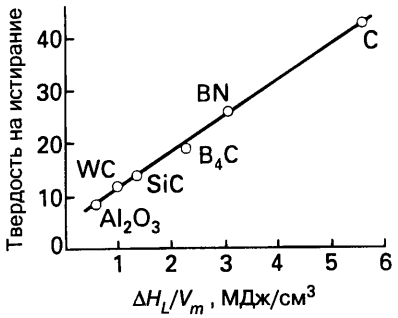
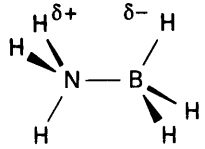


Рис. 10.6. Корреляция величины $\Delta H_L/V_m$ и твердости вещества. Точка, относящаяся к углероду, соответствует алмазу, а точка BN — кубической фазе.

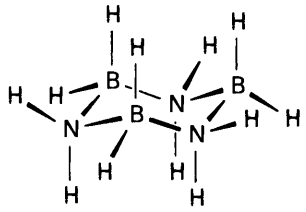
лучить при взаимодействии основания Льюиса, содержащего азот, и кислоты Льюиса, содержащей бор:

$$\frac{1}{2}B_2H_6 + N(CH_3)_3 \longrightarrow H_3BN(CH_3)_3$$

Однако, хотя амин-бораны изоэлектронны углеводородам, их свойства значительно отличаются в основном из-за различия в электроотрицательности B и N. Например, в то время как боразан H_3NBH_3 представляет собой при комнатной температуре твердое вещество с давлением пара в несколько торр, его аналог этан H_3CCH_3 — газ, который конденсируется при −89°C. Это различие — следствие разной полярности молекул: этан неполярен, а боразан имеет большой дипольный момент (5,2 Д) (**8**).



8 NH_3BH_3

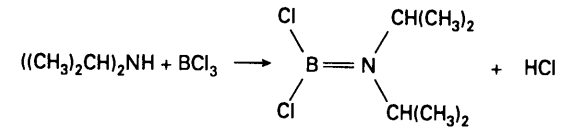


9 $N_3B_3H_{12}$

Получены некоторые BN-аналоги аминокислот, включая амминкарбоксиборан H_3NBH_2COOH, аналог пропионовой кислоты CH_3CH_2COOH[1]. Эти вещества обладают важными физиологическими свойствами, в том числе противоопухолевой активностью и способностью восстанавливать холестерин в крови.

Простейшим ненасыщенным бороазотным соединением является аминоборан H_2NBH_2, изоэлектронный этилену. Он существует только как промежуточный продукт в газовой фазе, так как быстро образует циклическое соединение — аналог циклогексана (**9**). Аминобораны могут существовать в виде мономеров, если двойная связь защищена громоздкими алкильными группами на атоме азота и атомами хлора у бора (**10**). Так, мономерные аминобораны могут быть легко получены по реакции диалкиламина и галогенида бора:

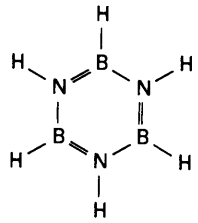
[1] *Spielvogel B.F., Ahmed F.U., McPhail A.T.*, Inorg. Chem., **25**, 4395 (1986).



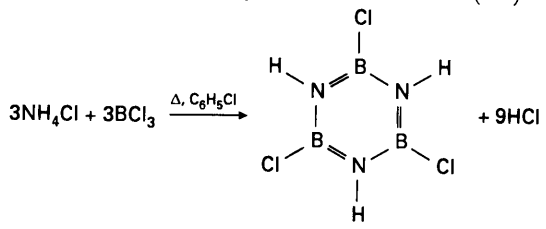
10 $Cl_2B{=}N(^iPr)_2$

(Здесь возможна замена изопропильных групп на 2,4,6-триметилфенил.)

Не считая слоистого нитрида бора, наиболее известным ненасыщенным соединением бора и азота является боразин $H_3B_3N_3H_3$ (**11**), который изоэлектронен и изоструктурен бензолу. Боразин был впервые синтезирован в лаборатории А. Штока в 1926 г. при взаимодействии диборана и аммиака. С тех пор получено много его симметричных тризамещенных производных по реакциям, которые основаны на протолизе связи BCl в BCl_3 солями аммония (**12**):



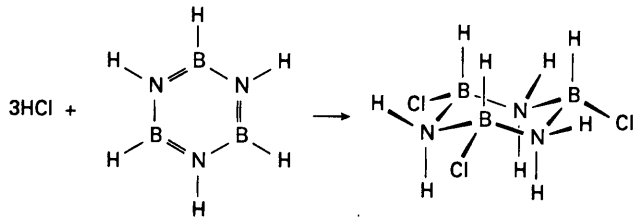
11 $H_3B_3N_3H_3$



12 $Cl_3B_3N_3H_3$

Использование хлорида алкиламмония приводит к получению N-алкилзамещенных B-трихлорборазинов.

Вопреки своему структурному сходству по химическим свойствам бензол и боразин мало похожи. И в этом случае оказывает влияние разница в электроотрицательности бора и азота, и связь BCl в трихлорборазине намного лабильнее, чем связь CCl в хлорбензоле. В боразиновых соединениях π-электроны сконцентрированы на атомах азота, а частичный положительный заряд на атомах бора приводит к тому, что они открыты для нуклеофильной атаки. Так, реакция хлорборазина с реактивом Гриньяра или источником гидрид-ионов приводит к замещению атомов хлора на алкил-, арил- или гидридные группы. Другой пример — легкое присоединение HCl к боразину с образованием аналога трихлорциклогексана (**13**):



13 $Cl_3B_3N_3H_9$

В этой реакции электрофил H^+ атакует частично отрицательно заряженный атом N, а нуклеофил Cl^- — частично положительный атом B.

Ультрафиолетовые спектры показывают, что интервал между энергиями ВЗМО и НСМО больше для боразина, чем для бензола. Это различие напоминает значительно большее разделение валентной зоны и зоны проводимости в слоистом нитриде бора по сравнению с графитом. Бóльшая величина энергетического интервала в боразине объясняется существенным различием в энергиях атомных орбиталей бора и азота, в результате связывающие орбитали образованы преимущественно более электроотрицательными атомами N, а разрыхляющие — более электроположительными атомами бора.

Соединения, содержащие фрагмент BN, который изоэлектронен CC, являются аналогами соответствующих углеродных соединений: этана — боразан H_3NBH_3, бензола — боразин $H_3N_3B_3H_3$, графита и алмаза — модификации нитрида бора BN.

Пример 10.2. ***Получение производных боразина.***

Приведите уравнения химических реакций получения боразина из NH_4Cl и других реагентов по вашему выбору.

Ответ. Реакция NH_4Cl и BCl_3 в кипящем хлорбензоле приведет к получению B-трихлорборазина:

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \longrightarrow H_3N_3B_3Cl_3 + 9HCl$$

Атомы хлора в B-трихлорборазине могут быть замещены гидрид-ионами под действием реагента типа $LiBH_4$, что приведет к образованию боразина:

$$3LiBH_4 + H_3N_3B_3Cl_3 \xrightarrow{\text{ТГФ}} H_3B_3N_3H_3 + 3LiCl + 3\text{ТГФ} \cdot BH_3$$

Вопрос 10.2. Предложите реакцию или серию реакций для получения N,N′,N″-триметил-B,B′,B″-триметилборазина из метиламина и трихлорида бора в качестве исходных веществ.

10.3. Кластеры бора

Тетрахлорид дибора B_4Cl_4, описанный в предыдущем разделе, служит первым примером способности бора образовывать кластеры. Существование таких кластеров было доказано благодаря успехам рентгеноструктурного анализа, с помощью которого впервые были установлены структуры боридов металлов и боранов, более сложных, чем B_2H_6. Нейтральные бораны и боргидридные анионы были первыми тщательно изученными молекулярными кластерами.

а) Бориды металлов

Удобным путем синтеза многих боридов металлов является прямая реакция бора с металлами при высоких температурах. Примером служит взаимодействие кальция и других высокоэлектроположительных металлов с бором с образованием фазы состава MB_6:

$$Ca(\text{ж.}) + 6B(\text{тв.}) \longrightarrow CaB_6(\text{тв.})$$

Состав боридов очень разнообразен, поскольку бор образует несколько типов структур, в том числе изолированные атомы B, цепи, плоские и гофрированные сетки и кластеры. В структурах простейших боридов с высоким содержанием

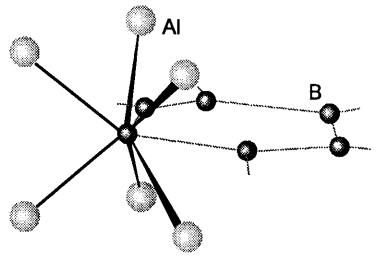


Рис. 10.7. Структура AlB_2. Для более наглядного изображения гексагонального слоя указаны и атомы B, не входящие в элементарную ячейку.

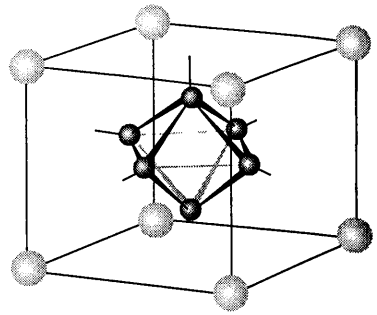
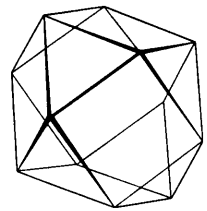


Рис. 10.8. Структура CaB_6. Заметьте, что соседние октаэдры B_6 соединены связями между вершинами. Кристалл является аналогом CsCl, где восемь атомов Ca окружают центральный октаэдр B_6.

металла присутствуют изолированные ионы B^{3-}. Наиболее часто встречаются соединения с формулой M_2B, где металлом может быть один из элементов середины или конца $3d$-ряда (от марганца до никеля). Другим важным классом боридов металлов состава MB_2 являются соединения, содержащие плоские или гофрированные сетки шестиугольников (рис. 10.7). Такие соединения образуют преимущественно электроположительные металлы, например алюминий, металлы начала d-блока (от скандия до марганца) и уран.

Соединения с высоким содержанием бора типа MB_6 и MB_{12}, где M — электроположительный металл, особенно интересны с точки зрения структуры. В них атомы B образуют сложную сеть из связанных между собой многогранников. В соединениях MB_6, которые образуют натрий, калий, кальций, барий, стронций, европий и иттербий, октаэдры B_6 связаны вершинами и образуют кубическую решетку (рис. 10.8)[1]. Эти связанные кластеры B_6 несут заряд -1, -2 или -3 в зависимости от катиона, который с ними сосуществует. В соединениях MB_{12} правильнее считать, что атомы бора образуют сеть из связанных кубоктаэдров (**14**), а не икосаэдров. Такой тип боридов характерен для некоторых тяжелых электроположительных металлов, в частности металлов f-блока.



14

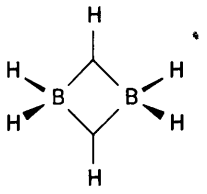
[1] Следует отметить сходство этих анионных связанных октаэдров со структурой *клозо*-$[B_6H_6]^{2-}$, которая описана ниже.

Бориды металлов содержат анионы бора в виде изолированных атомов, связанных полиэдров или гексагональных сеток из атомов B.

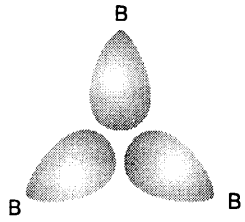
б) Связь в высших боранах и боргидридах и их структура

В гл. 8 был рассмотрен простейший гидрид бора — диборан B_2H_6 — и отмечено существование высших боранов. В этом разделе описаны структура и свойства полиэдрических боранов и боргидридов, включающих ряды Штока B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} и открытый позже ряд ионов $[B_nH_n]^{2-}$, имеющих структуру закрытых полиэдров. Молекулы боранов и боргидридов имеют разнообразные формы: некоторые напоминают гнезда, другие, если пофантазировать, — бабочек и паутину; некоторые из них приведены в табл. 10.4. Все эти молекулы электронодефицитные, т. е. они не могут быть описаны в виде простых структур Льюиса[1].

Современные представления о связи в боранах и боргидридах основаны на работах X. К. Лонге-Хиггинса, который, будучи студентом Оксфорда, опубликовал работу, содержащую концепцию (3c–2e)-связей (трехцентровых двухэлектронных связей) (разд. 3.12). Позже он развил представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях для полиэдров бора и предсказал устойчивость икосаэдрического иона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, что впоследствии подтвердилось. Уильям Липскомб и его студенты в США использовали рентгеноструктурный анализ для исследования строения большого числа боранов и боргидридов и распространили концепцию многоцентровых связей на эти более сложные частицы.



15 B_2H_6



16

Кластерные соединения бора лучше всего рассматривать с точки зрения полностью делокализованных орбиталей, содержащих электроны, которые определяют устойчивость всей молекулы. Однако иногда полезно выделить группу из трех атомов и рассматривать их взаимодействие в терминах (3c–2e)-связей, как это делается для диборана (**15**). В более сложных боранах тремя центрами в (3c–2e)-связи могут быть как мостики B–H–B, так и три атома

[1] Начальную информацию по этому вопросу можно получить из книги [*Housecroft C. E.*, Boranes and metalloboranes. Ellis Horwood, Chichester, 1990] и из серии статей в [Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King. Willey, New York, 1994: *Spencer J. T.*, «Boron hydrides», pp. 338–357; *Housecroft C. E.* «Metallocarboranes», pp. 375–389; *Paine R. T.* «Boron-nitrogen compounds», pp. 389–401; *Soderquist J. A.* «Organoboranes», pp. 401–433; *Williams R. E.* «Polyhedral carboranes», pp. 433–452].

Таблица 10.4. Строение некоторых молекулярных и анионных боранов

клозо-$B_nH_n^{2-}$	*нидо*-B_nH_{n+4}	*арахно*-B_nH_{n+6}
		B_4H_{10} Тетраборан(10) (C_{2v})
	B_5H_9 Пентаборан(9) (C_{4v})	B_5H_{11} Пентаборан(11) (C_s)
клозо-$[B_6H_6]^{2-}$ (O_h)	B_6H_{10} Гексаборан(10) (C_s)	
клозо-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (I_h)	$B_{10}H_{14}$ Декаборан(14) (C_{2v})	

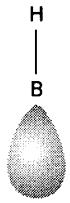
B, лежащие в углах равностороннего треугольника, причем их sp^3-гибридные орбитали перекрываются в центре (**16**). Для упрощения изображения структур (3c–2e)-связи в дальнейшем не указываются.

Связь в боранах и полиэдрических боргидридных ионах может быть описана как сочетание (2c–2e)- и (3c–2e)-связей.

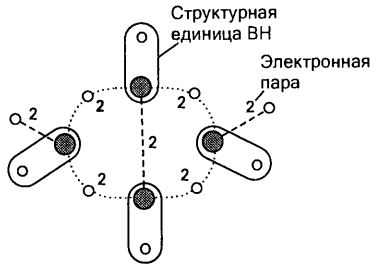
в) Правила Уэйда

Корреляция между числом электронов (подсчитанным специальным способом), формулой и строением молекулы была установлена в 1970 г. английским

химиком Кеннетом Уэйдом[1]. Эти так называемые **правила Уэйда** применимы к классу полиэдров, называемых **дельтаэдрами** (названы так потому, что их треугольные грани напоминают греческую букву дельта Δ), и могут быть использованы двумя способами. Для молекулярных и анионных боранов эти правила позволяют предсказывать общую форму молекулы или аниона по их формулам. Однако, так как правила сформулированы на основе числа электронов, их можно использовать и для других аналогичных частиц, имеющих атомы отличные от бора, например для карборанов и других кластеров *p*-элементов. В этом разделе рассматриваются кластеры бора, для которых знание формулы достаточно для предсказания строения. Однако, поскольку существуют и другие кластеры, следует показать, как сосчитать число скелетных электронов.



17



18 B_4H_{10}

Предполагается, что дельтаэдр построен из фрагментов BH (**17**). Электроны связи B—H исключаются из расчета, а все другие учитываются, независимо от того, очевидна или нет их роль в устойчивости скелета. Под «скелетом» понимается остов кластера, причем каждая группа BH считается единым целым. Если атом бора связан с двумя атомами H, только одна связь B—H принимается за единую частицу[2]. Например, в B_5H_{11} один из атомов B имеет два концевых атома H, но только одна из связей B—H принимается за структурную единицу, другая пара электронов считается частью скелета и включается в «скелетные электроны». Каждая группа BH дает два электрона скелету (атом бора имеет три электрона, а атом водорода — один, но из этих четырех два используются для связи B—H).

Пример 10.3. ***Подсчет числа скелетных электронов.***

Сосчитайте число скелетных электронов в B_4H_{10} (табл. 10.4).

Ответ. Четыре группы BH дают $4 \cdot 2 = 8$ электронов и шесть дополнительных атомов H — еще 6, т. е. всего 14 электронов. Семь пар электронов распределены, как показано на схеме (**18**): две пары — на добавочные концевые связи B—H, четыре — на четыре мостика B—H—B, одна — на центральную связь B—B.

Вопрос 10.3. Сколько скелетных электронов в B_5H_9?

[1] Более подробно о правилах Уэйда можно прочитать в [*Wade K. D.*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **18**, 1 (1976); *Spencer J. T.*, In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 1. Willey, New York, 1994, p. 338].

[2] Это достаточно странное действие и есть часть правил Уэйда: оно работает, т. е. подсчет электронов таким способом дает параметр, помогающий предсказывать структуру.

Таблица 10.5. Классификация гидридов бора и подсчет числа скелетных электронов

Тип	*Формула*[а]	*Число электронных пар скелета*	*Примеры*
Клозо	$[B_nH_n]^{2-}$	$n+1$	$[B_5H_5]^{2-}$ до $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
Нидо	B_nH_{n+4}	$n+2$	B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}
Арахно	B_nH_{n+6}	$n+3$	B_4H_{10}, B_5H_{11}
Гифо[б]	B_nH_{n+8}	$n+4$	нет[в]

[а] В некоторых случаях протоны могут быть удалены; так, ион $[B_5H_8]^-$ возникает в результате депротонирования B_5H_9.

[б] Название произошло от греческого слова «сеть».

[в] Известны некоторые производные.

В соответствии с правилами Уэйда (табл. 10.5) частицы, имеющие формулу $[B_nH_n]^{2-}$ и $n+1$ пару скелетных электронов, обладают ***клозо*-структурой,** это название произошло от греческого слова «клетка». В этой структуре атомы бора находятся в вершинах закрытого дельтаэдра, мостики B—H—B отсутствуют. В этом ряду известны анионы с n от 5 до 12, например: тригонально-бипирамидальный ион $[B_5H_5]^{2-}$, октаэдрический $[B_6H_6]^{2-}$ и икосаэдрический $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. *Клозо*-боргидридные ионы и их аналоги среди карборанов (разд. 10.6) обладают достаточной термической устойчивостью и низкой реакционной способностью.

Кластеры бора с общей формулой B_nH_{n+4} и с $n+2$ парами скелетных электронов имеют ***нидо*-структуру**, название произошло от латинского слова «гнездо». Их можно представить как производные от *клозо*-боранов, если последние потеряют одну вершину, они имеют как связи B—B, так и B—H—B. Примером является B_5H_9 (см. табл. 10.4). Как правило, по термической устойчивости *нидо*-бораны располагаются между *клозо*- и *арахно*-боранами, описаными ниже.

Кластеры с общей формулой B_nH_{n+6} и $n+3$ парами скелетных электронов имеют ***арахно*-структуру**, название произошло от греческого слова «паук», так как она напоминает разорванную паутину. Их структуру можно представить как структуру потерявших две вершины *клозо*-боранов; в них всегда присутствуют связи B—H—B. Одним из примеров *арахно*-боранов может служить пентаборан(11) (B_5H_{11}, табл. 10.4). Как и большинство *арахно*-боранов, пентаборан(11) неустойчив при комнатной температуре и очень реакционноспособен[1].

Гидриды бора по строению представляют собой закрытые полиэдрические *клозо*-соединения и более открытые *нидо*- и *арахно*-структуры.

[1] Наиболее редким является ряд еще более открытых кластеров, их называют *гифо*-боранами, известны также примеры, когда полиэдры связаны одним или более общими атомами.

Пример 10.4. ***Использование правил Уэйда.***

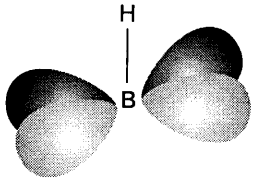
Определите структуру иона $[B_6H_6]^{2-}$ на основании его формулы и подсчета числа скелетных электронов.

Ответ. Заметим, что формула $[B_6H_6]^{2-}$ принадлежит классу боргидридов с общей формулой $[B_nH_n]^{2-}$, который характеризуется *клозо*-структурой. С другой стороны, можно сосчитать число пар скелетных электронов и из этого вывести структурный тип. Считая, что на один атом B приходится одна связь B–H, получаем шесть фрагментов BH и соответственно двенадцать скелетных электронов и два за счет общего заряда иона: $6 \cdot 2 + 2 = 14$, или $2 \cdot (n + 1)$, где $n = 6$. Это соответствует *клозо*-кластерам. Замкнутый полиэдр должен иметь треугольные грани и шесть вершин, т. е. это октаэдр.

Вопрос 10.4. Сколько пар скелетных электронов присутствует в боране B_6H_{10} и к какому структурному классу он принадлежит? Нарисуйте его структуру.

г) Обоснование правил Уэйда

Правила Уэйда подтверждаются расчетом молекулярных орбиталей. Ниже это проиллюстрировано на примере первого правила, т. е. правила $n+1$. В частности, показано, что $[B_6H_6]^{2-}$ обладает наименьшей энергией в случае октаэдрической *клозо*-структуры, как и предсказывает это правило.



19

Для связи B–H используется один электрон и одна орбиталь атома бора, а три орбитали и два электрона остаются для связи в скелете. Одну из этих орбиталей, которую называют **радиальной орбиталью**, можно рассматривать как *sp*-гибридную орбиталь бора, направленную внутрь фрагмента (см. (**17**)). Оставшиеся две *p*-орбитали бора, **тангенциальные орбитали,** перпендикулярны радиальной (**19**). Форму 18 симметризованных линейных комбинаций этих 18 орбиталей в октаэдрическом кластере $[B_6H_6]^{2-}$ можно вывести, используя приложение 4. На рис. 10.9 показаны только связывающие орбитали.

Низшей по энергии является полносимметричная молекулярная орбиталь (a_{1g}), в которую дают вклад в одинаковой фазе все радиальные орбитали. Расчеты показывают, что следующими по энергии являются t_{1u}-орбитали, каждая из которых представляет комбинацию четырех тангенциальных и двух радиальных орбиталей. Выше этих трижды вырожденных орбиталей лежат другие три t_{2g}-орбитали, имеющие тангенциальный характер. Таким образом, в общей сложности семь орбиталей, имеющих связывающий характер, делокализованы по скелету, и от оставшихся одиннадцати разрыхляющих орбиталей их отделяет заметный энергетический интервал (рис. 10.10).

В данной системе имеется семь пар электронов: по одной паре от каждого атома бора и одна пара от общего заряда иона (−2). Эти семь пар полностью

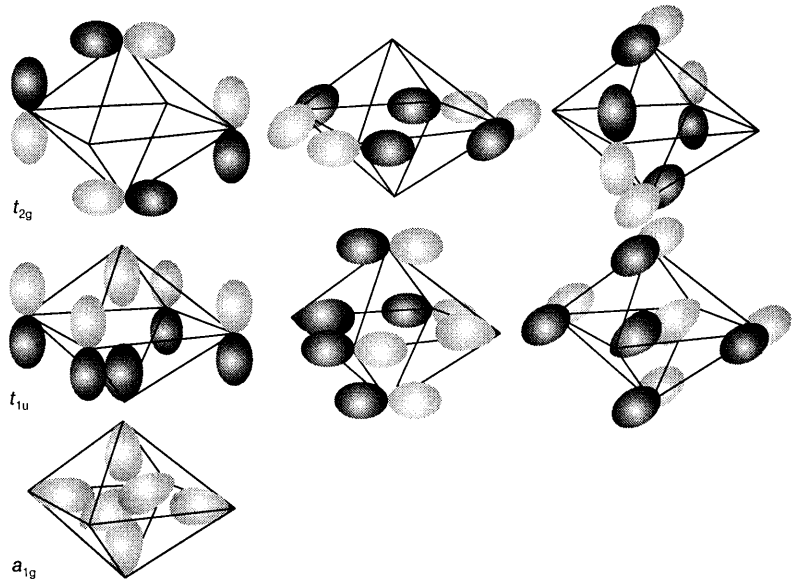


Рис. 10.9. Радиальная и тангенциальные связывающие молекулярные орбитали для $[B_6H_6]^{2-}$. Относительные энергии орбиталей: $a_{1g} < t_{1u} < t_{2g}$.

занимают семь связывающих орбиталей каркаса и, таким образом, приводят к устойчивой структуре (в соответствии с правилом $n+1$). Следует отметить, что неизвестная нейтральная молекула B_6H_6 имела бы два неспаренных электрона на связывающих t_{2g}-орбиталях.

Молекулярные орбитали *клозо*-боранов могут быть построены из фрагментов BH, каждый из которых дает вклад в виде одной радиальной атомной орбитали, направленной к центру кластера, и двух перпендикулярных *p*-орбиталей, тангенциальных по отношению к полиэдру.

д) Структурные взаимосвязи

Существует полезная структурная взаимосвязь между *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-соединениями, основанная на том, что кластеры с одним и тем же числом скелетных электронов получаются, если последовательно убирать группы BH и добавлять соответствующее число электронов и атомов H. Этот путь хорош для понимания строения различных кластеров бора, но не дает никакого представления о том, как такие переходы осуществить химически.

На рис. 10.11 схематически изображено, как удалением группы BH и двух электронов и присоединением четырех атомов H октаэдрический *клозо*-анион $[B_6H_6]^{2-}$ превращается в квадратно-пирамидальный *нидо*-боран B_5H_9. Подобным образом (отщепление группы BH и добавление двух атомов H) из *нидо*-B_5H_9 получается похожий на бабочку *арахно*-боран B_4H_{10}. Каждый из этих трех боранов имеет по 14 скелетных электронов, но, так как число скелетных

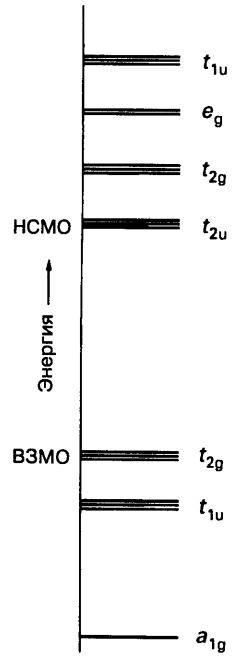


Рис. 10.10. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей скелета из атомов бора в $[B_6H_6]^{2-}$. Формы связывающих орбиталей показаны на рис. 10.9.

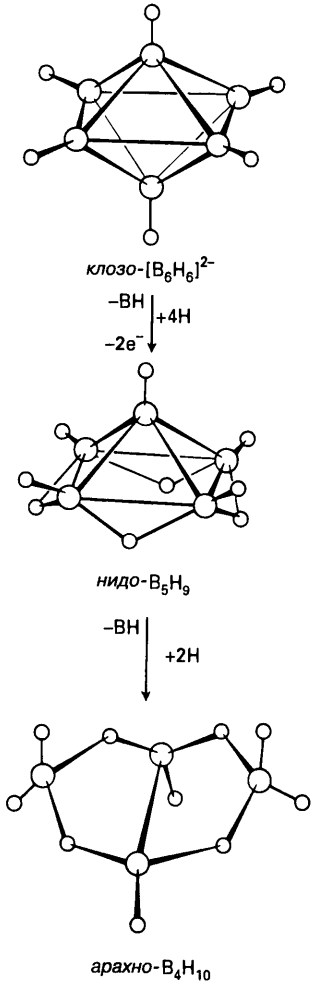


Рис. 10.11. Взаимосвязь между октаэдром *клозо*-B_6, квадратной пирамидой *нидо*-B_5 и похожей на бабочку структурой *арахно*-B_4.

электронов на один атом бора увеличивается, структура становится все более открытой. Более подробная картина взаимосвязей такого типа представлена на рис. 10.12.

Формально *нидо*- и *арахно*-структуры образуются из *клозо*-структур последовательным отщеплением фрагментов BH и добавлением атомов H или электронов.

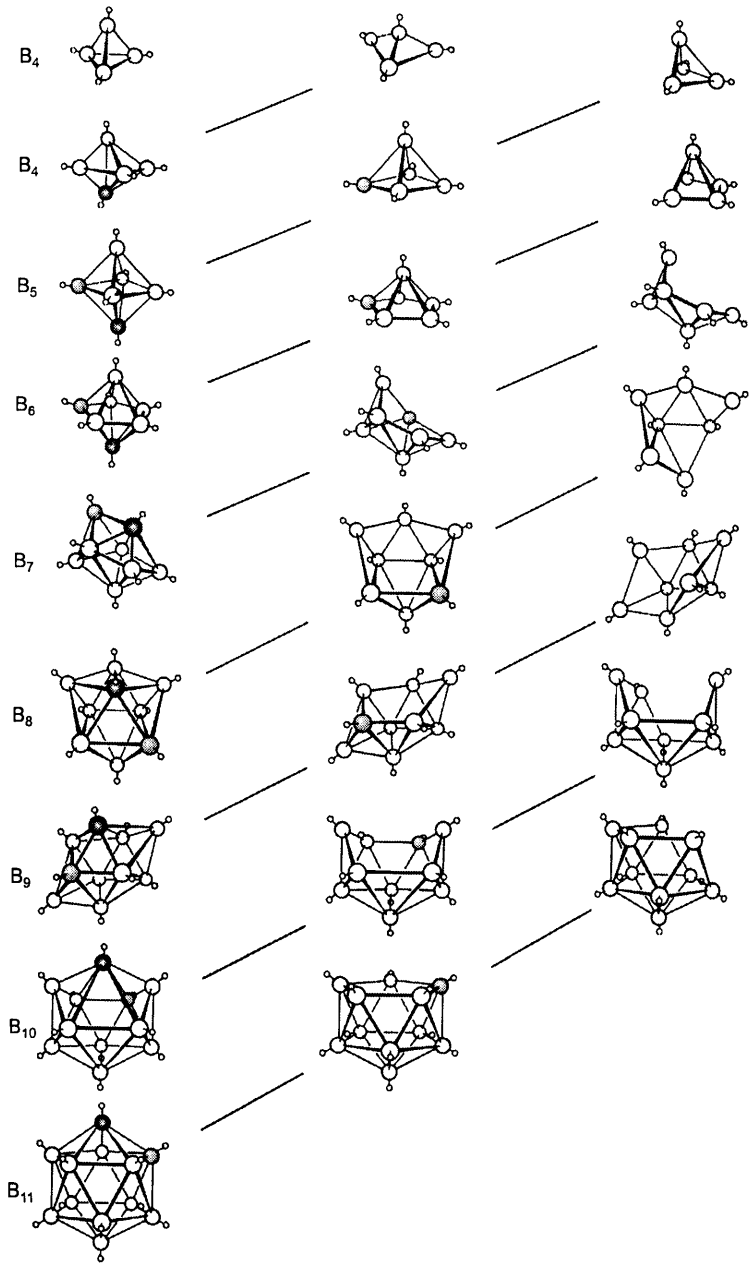


Рис. 10.12. Взаимосвязь структур *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-боранов и гетероатомных боранов. Диагональные линии связывают частицы, имеющие одинаковое число скелетных электронов. Атомы водорода, кроме принадлежащих фрагментам BH, и заряды ионов опущены. Сильно затененные атомы удаляются в первую очередь, а слабо затененные — вторыми. [*Rudolph R. W.*, Acc. Chem. Rev., **9**, 446 (1976)].

10.4. Синтез высших боранов и боргидридов

Как обнаружил А. Шток, контролируемый пиролиз B_2H_6 в газовой фазе приводит к получению большинства высших боранов и боргидридов, включая B_4H_{10}, B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$. В дальнейшем способ был усовершенствован другими исследователями. Первой стадией в предполагаемом механизме является диссоциация B_2H_6 и соединение образовавшихся частиц BH_3 с бороводородными фрагментами. Например, механизм образования тетраборана(10) при пиролизе диборана, возможно, таков:

$$B_2H_6(г.) \longrightarrow BH_3(г.)$$
$$B_2H_6(г.) + BH_3(г.) \longrightarrow B_3H_7(г.) + H_2(г.)$$
$$BH_3(г.) + B_3H_7(г.) \longrightarrow B_4H_{10}(г.)$$

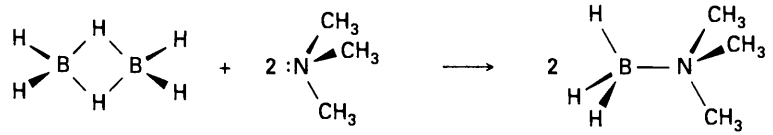
Синтез тетраборана(10) B_4H_{10} особенно сложен, так как он очень неустойчив, что соответствует нестабильности ряда *арахно*-боранов B_nH_{n+6}. Для увеличения выхода вещество, поступающее из горячего реактора, закаливают на холодной поверхности. Пиролитический синтез боранов, принадлежащих к более устойчивому ряду *нидо*-боранов B_nH_{n+4}, проходит с высоким выходом и без быстрого охлаждения. Таким образом, B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ успешно получают пиролизом. В настоящее время пиролиз уступил место более специфическим методам, которые описаны ниже (см. реакцию (**3**) на с. 539).

Пиролиз с последующим быстрым охлаждением является одним из методов превращения низших боранов в высшие.

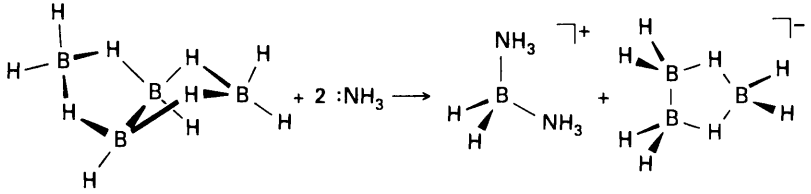
а) Характерные реакции боранов и боргидридов

Характерные реакции кластеров бора с основаниями Льюиса включают: отщепление фрагментов BH_n от кластеров, депротонирование кластеров, увеличение размеров кластеров и замещение одного и более протонов.

1. Реакции отщепления под действием оснований Льюиса описаны в разд. 8.9 для диборана. Другим примером является



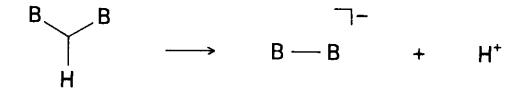
В более крупной молекуле B_4H_{10} возможен разрыв нескольких связей B–H–B, что приведет к частичному разрушению кластера:



2. Для более тяжелого борана $B_{10}H_{14}$ легче протекает депротонирование, чем расщепление:

$$B_{10}H_{14} + N(CH_3)_3 \longrightarrow [HN(CH_3)_3]^+[B_{10}H_{13}]^-$$

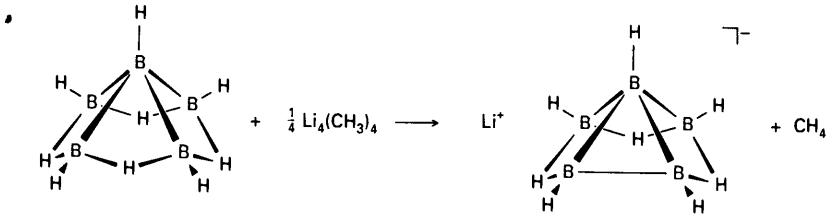
Структура получающегося аниона показывает, что депротонирование происходит по мостиковой (3c–2e)-связи B–H–B, и число электронов в кластере не меняется. Этот отрыв протона от (3c–2e)-связи B–H–B приводит к образованию (2c–2e)-связи без значительного разрушения структуры:



Кислотность (по Брёнстеду) гидридов бора увеличивается приблизительно пропорционально размеру:

$$B_4H_{10} < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$$

Эта закономерность согласуется с большей делокализацией заряда на больших кластерах примерно так же, как делокализация приводит к большей кислотности фенола по сравнению с метанолом. Различие в кислотности можно проиллюстрировать тем, что для депротонирования декаборана(14) подходит такое слабое основание, как триметиламин, тогда как для отрыва протона от B_5H_9 необходимо намного более сильное основание — метиллитий:



Способность отдавать ион H^- наиболее присуща маленьким анионным боргидридам. Например, в то время как BH_4^- легко отщепляет гидрид-ион в реакции

$$BH_4^- + H^+ \longrightarrow \frac{1}{2}B_2H_6 + H_2$$

ион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ существует даже в сильнокислых растворах. Действительно, можно даже закристаллизовать соль гидроксония $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$.

3. Увеличение размера кластеров при реакции между бораном и боргидридом дает удобный путь синтеза высших боргидридных ионов[1]:

$$5K[B_9H_{14}] + 2B_5H_9 \xrightarrow{\text{полиэфир, } 85^\circ C} 5K[B_{11}H_{14}] + 9H_2$$

[1] KB_9H_{14} получают из KH и B_5H_9, задавая определенное соотношение B_5H_9 и KH. Реакционный сосуд присоединяют к химической вакуумной системе (дополнение 8.1). Подробное описание приведено в статье [*Hosmane N. S., Wermer J. R., Hong Z., Getman T. D., Shore S. G.*, Inorg. Chem., **26**, 3638 (1987)].

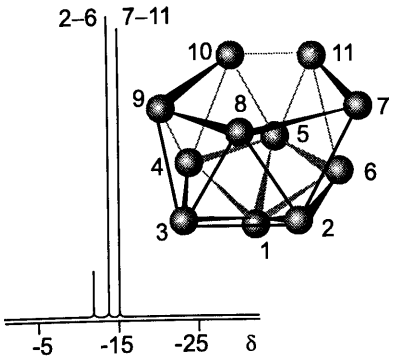
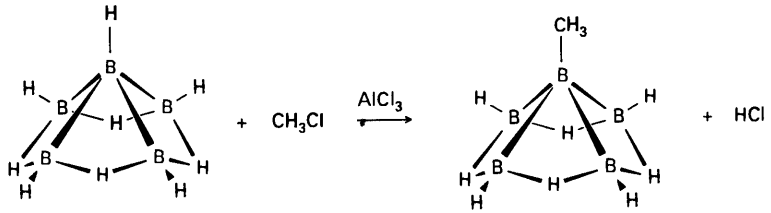


Рис. 10.13. Спектр ЯМР ^{11}B иона $[B_{11}H_{14}]^-$ с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. На *нидо*-структуру (усеченный икосаэдр) указывает соотношение интенсивностей пиков 1:5:5. [*Hosmane N. S., Wermer J. R., Hong Z., Getman T. D., Shore S. G.*, Inorg. Chem., **26**, 3638 (1987)].

Подобные реакции используют для получения других боргидридов, например $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. С помощью реакций этого типа синтезировали большой ряд полиядерных боргидридов. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{11}B (рис. 10.13) показала, что скелет иона $[B_{11}H_{14}]^-$ является икосаэдром без одной вершины.

4. Электрофильное замещение H^+ проводится алкилирующими и галогенирующими частицами. Электрофильное замещение H, как и реакция Фриделя—Крафтса, катализируется кислотами Льюиса, например хлоридом алюминия, причем замещается обычно протон на закрытой части кластера бора:



Характерными реакциями боранов являются: отрыв под действием аммиака группы BH_2 от диборана и тетраборана, депротонирование больших молекул гидридов бора основаниями, взаимодействие гидридов бора с боргидрид-ионом с образованием бóльшего боргидридного аниона, замещение по типу реакции Фриделя—Крафтса водорода алкильными группами в пентаборане и некоторых других высших гидридах бора.

Пример 10.5. ***Предсказание строения продуктов реакции кластеров бора.***

Предложите строение продукта реакции $B_{10}H_{14}$ с $LiBH_4$ в кипящем полиэфире $CH_3OC_2H_4OCH_3$ (т. кип. = 162°C).

Ответ. Предсказать возможный результат реакции кластеров бора трудно, так как образуется обычно несколько продуктов и часто важными оказываются условия проведения процесса. В данном случае следует отметить, что боран $B_{10}H_{14}$, обладающий кислотными свойствами, приведен в контакт с гидридным анионом BH_4^- в достаточно жестких условиях. Вследствие этого можно ожидать выделение водорода:

$$B_{10}H_{14} + Li[BH_4] \xrightarrow{\text{эфир } R_2O} Li[B_{10}H_{13}] + R_2OBH_3 + H_2$$

Такие продукты предполагают возможность дальнейшей конденсации нейтрального комплекса, содержащего BH_3, и $[B_{10}H_{13}]^-$ с образованием более крупного иона боргидрида. Действительно, в этих условиях наблюдается следующая реакция:

$$Li[B_{10}H_{13}] + R_2OBH_3 \longrightarrow Li[B_{11}H_{14}] + H_2 + R_2O$$

В случае избытка $LiBH_4$ укрупнение кластера может продолжаться вплоть до образования очень устойчивого икосаэдрического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$:

$$Li[\textit{нидо}\text{-}B_{11}H_{14}] + Li[BH_4] \longrightarrow Li_2[\textit{клозо}\text{-}B_{12}H_{12}] + 3H_2$$

Вопрос 10.5. Предположите возможные продукты реакции между $Li[B_{10}H_{13}]$ и $Al_2(CH_3)_6$.

10.5. Металлобораны

Известны и охарактеризованы многие **металлобораны**, т. е. металлсодержащие кластеры бора. В некоторых случаях присоединение происходит к боргидридному иону через мостиковые атомы водорода. Чаще встречающаяся и более обширная группа металлоборанов имеет связь непосредственно металл—бор. Пример соединения из основной группы металлоборанов, содержащего фрагмент в виде икосаэдра, приведен на рис. 10.14. Это соединение получается при взаимодействии протонов $Na_2[B_{11}H_{13}]$ с триметилалюминием:

$$2[B_{11}H_{13}]^{2-} + Al_2(CH_3)_6 \xrightarrow{\Delta} 2[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-} + 4CH_4$$

При нагревании B_5H_9 с $Fe(CO)_5$ образуется металлоборан — аналог пентаборана (**20**).

Атомы металлов главных групп и *d*-блока могут встраиваться в структуры боранов посредством мостиков B—H—M или более прочных связей B—M.

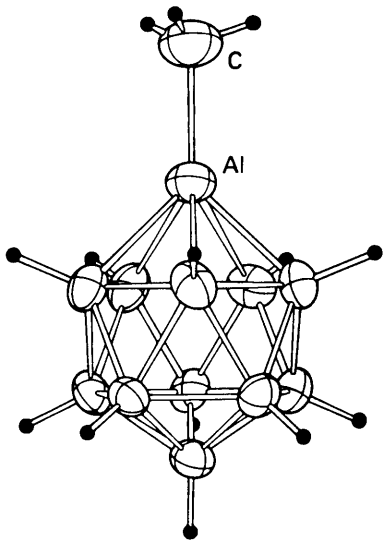
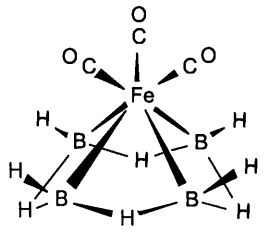


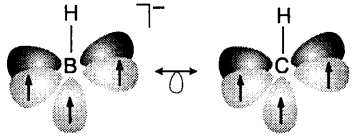
Рис. 10.14. Структура *клозо*-$[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ [*Getman T. D., Shore S. G.*, Inorg. Chem., **27**, 3439–40 (1998)].

10.6. Карбораны

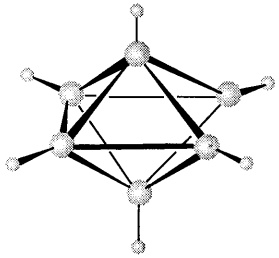
На полиэдрические бораны и боргидриды очень похожи **карбораны** (более строго — *карбабораны*) — большое семейство кластерных соединений, содержащих атомы и бора, и углерода. Теперь становится виден общий характер правил Уэйда для подсчета электронов, и, поскольку фрагмент BH^- изоэлектронен CH (**21**), можно ожидать, что полиэдрические боргидриды и карбораны будут похожи. Так, аналогом $[B_6H_6]^{2-}$ (**22**) является нейтральный карборан $B_4C_2H_6$ (**23**).



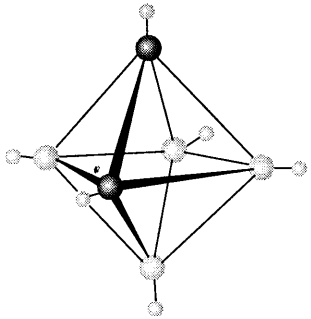
20 $[Fe(CO)_3B_4H_8]$



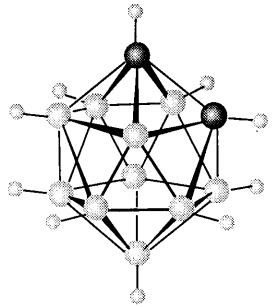
21



22 *клозо*-$[B_6H_6]^{2-}$



23 *клозо*-1,2-$B_4C_2H_6$



24 *клозо*-1,2-$B_{10}C_2H_{12}$

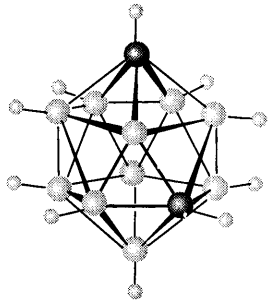
Проникнуть в интересный и разнообразный мир карборанов можно путем превращения декаборана(14) в *клозо*-боран 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ (**24**). На первой стадии получения происходит замещение двух атомов H в декаборане на тиоэфир:

$$B_{10}H_{14} + 2SEt_2 \longrightarrow B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + H_2$$

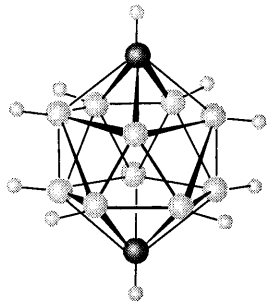
Потеря двух атомов H в этой реакции компенсируется электронной парой присоединенного тиоэфира, так что количество электронов не меняется. Продукт реакции затем превращается в карборан присоединением алкина:

$$B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + C_2H_2 \longrightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2SEt_2 + H_2$$

Четыре π-электрона ацетилена (этина) замещают две молекулы тиоэфира (два двухэлектронных донора) и молекулу H_2 (вместе с двумя электронами). Потеря двух электронов соответствует переходу от *нидо*-структуры исходного вещества к *клозо*-структуре продукта реакции. Атомы C занимают соседние позиции (1,2), что связано с их происхождением из молекулы ацетилена. Этот карборан устойчив на воздухе и не разлагается при нагревании. При температуре 500°C в инертной атмосфере он изомеризуется, давая 1,7-$B_{10}C_2H_{12}$ (**25**), который, в свою очередь, при 700°C превращается 1,12-изомер (**26**).



25 *клозо*-1,7-$B_{10}C_2H_{12}$



26 *клозо*-1,12-$B_{10}C_2H_{12}$

Атомы H, связанные с углеродом в *клозо*-$B_{10}C_2H_{12}$, обладают очень слабыми кислотными свойствами, поэтому можно получить его литиевое производное в результате реакции с бутиллитием:

$$B_{10}C_2H_{12} + 2LiC_4H_9 \longrightarrow B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$$

Дилитийкарбораны — хорошие нуклеофилы и вступают во многие реакции, характерные для литийорганических соединений (разд. 15.7). Таким образом можно синтезировать широкий спектр производных карборана. Например, реакция с CO_2 приводит к образованию двухосновной кислоты:

$$B_{10}C_2H_{10}Li_2 \xrightarrow{1)\,2CO_2;\ 2)\,2H_2O} B_{10}C_2H_{10}(COOH)_2$$

Подобным образом взаимодействие с I_2 дает дииодкарборан, а с NOCl — $B_{10}C_2H_{10}(NO)_2$.

Хотя 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ очень устойчив, этот кластер можно частично разрушить сильным основанием, а затем депротонировать с помощью NaH, что приведет к образованию *нидо*-$[B_9C_2H_{11}]^{2-}$:

$$B_{10}C_2H_{12} + OEt^- + 2EtOH \longrightarrow [B_9C_2H_{12}]^- + B(OEt)_3 + H_2$$
$$Na[B_9C_2H_{12}] + NaH \longrightarrow Na_2[B_9C_2H_{11}] + H_2$$

Важность этих реакций заключается в том, что *нидо*-$[B_9C_2H_{11}]^{2-}$ (рис. 10.15, *а*) является отличным лигандом. В этой роли он имитирует циклопентадиенил ($C_5H_5^-$; рис. 10.15, *б*), который широко применим в металлоорганической химии:

$$2Na_2[B_9C_2H_{11}] + FeCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2NaCl + Na_2[Fe(B_9C_2H_{11})_2]$$

$$2Na[C_5H_5] + FeCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2NaCl + Fe(C_5H_5)_2$$

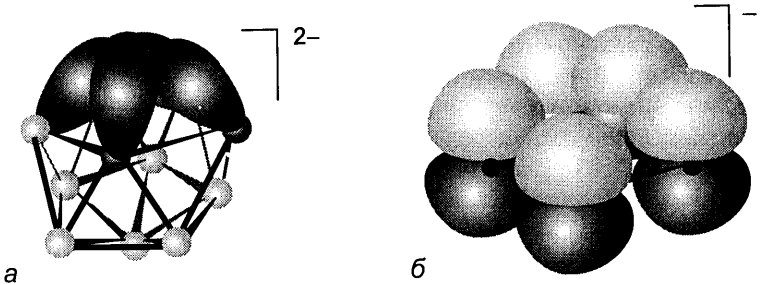
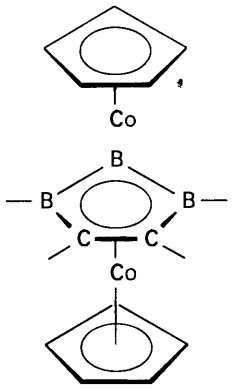
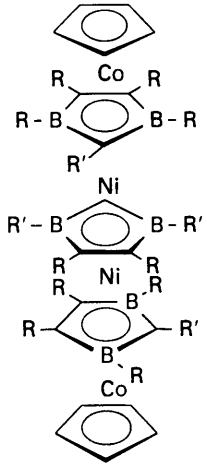


Рис. 10.15. Изолобальное соответствие между $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$ (*а*) и $C_5H_5^-$ (*б*). Для простоты атомы H не изображены.

Не рассматривая детали синтеза, следует отметить возможность получения большого количества комплексных соединений металлов с карборанами. Отличительной чертой карборанов как лигандов является легкость получения многослойных сэндвичевых структур, например (**27**) и (**28**)[1]. Лиганды с высоким отрицательным зарядом типа $[B_3C_2H_5]^{4-}$ имеют бóльшую склонность к образованию таких соединений, чем менее заряженный и, следовательно, худший донор $C_5H_5^-$.



27



28

При замещении фрагмента B—H на C—H в полиэдрическом гидриде бора заряд образующегося карборана становится на единицу более положительным. Анионы карборанов являются важными исходными веществами для синтеза металлоорганических соединений, содержащих бор.

[1] *Grimes R. N.*, «Boron-carbon ring ligands in organometallic synthesis». Chem. Rev., **92**, 251 (1992).

Пример 10.6. ***Планирование синтеза производного карборана.***
Приведите уравнения химических реакций синтеза 1,2-$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2$ из декаборана(14) и других реагентов по вашему выбору.

Ответ. Для присоединения заместителей к атому C в 1,2-*клозо*-$B_{10}C_2H_{12}$ обычно используют дилитиевое производное $B_{10}C_2H_{10}Li_2$. Сначала из декаборана получают 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$:

$$B_{10}H_{14} + 2SR_2 \longrightarrow B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + H_2$$
$$B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + C_2H_2 \longrightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2SR_2 + H_2$$

Затем для введения лития в полученный продукт проводят реакцию с алкиллитием, при этом алкил-карбанион отнимает слабокислый водородный атом от $B_{10}C_2H_{12}$, заменяя его на Li^+:

$$B_{10}C_2H_{12} + 2LiC_4H_9 \longrightarrow B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$$

Искомый продукт получается в результате реакции нуклеофильного замещения с участием литиевого производного и $Si(CH_3)_3Cl$:

$$B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2Si(CH_3)_3Cl \longrightarrow B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2 + 2LiCl$$

Вопрос 10.6. Предложите способ синтеза 1,7-$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_2Cl)_2$ — исходного вещества для полимеризации — из 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ и других реагентов по вашему выбору.

ГРУППА УГЛЕРОДА (ГРУППА 14/IV)

В этой книге много место уделяется обсуждению свойств углерода, включая металлоорганические соединения в гл. 15 и 16 и катализ в гл. 17. Данный раздел посвящен классической «неорганической» химии углерода и его аналогов по группе.

Все элементы группы 14/IV, кроме свинца, имеют, по крайней мере, одну твердую фазу со структурой алмаза. Что касается олова, соответствующая фаза носит название *серое олово*, оно неустойчиво при комнатной температуре;

Таблица 10.6. Ширина запрещенной зоны некоторых простых веществ и соединений элементов групп 13/III и 14/IV при 25°C[a]

Соединение	E_g, *эВ*	*Соединение*	E_g, *эВ*
C (алмаз)	5,47	BP	2,0
SiC	3,00	GaN	3,36
Si	1,12	GaP	2,26
Ge	0,66	GaAs	1,42
Sn	0	InAs	0,36
BN	~7,5		

[a] *Schwartz S. A.* «Semiconductors, theory and applications». In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. 21. Wiley-Interscience, New York, 1991 et seq., pp. 720–816.

более устойчивая фаза — *белое олово*, в структуре которого атомы олова имеют координационное число 6 и сильно искаженное октаэдрическое окружение. Запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости уменьшается от алмаза, который обычно считают изолятором, к серому олову, которое ниже температуры перехода ведет себя как металл (табл. 10.6).

10.7. Распространенность элементов и получение простых веществ

В природе встречаются две достаточно чистые формы углерода — алмаз и графит. Другие, менее чистые формы — это кокс, который получают пиролизом каменного угля, и сажа, которая является продуктом неполного сгорания углеводородов. Как видно из этих примеров, углерод имеет несколько полиморфных модификаций, некоторые из них более подробно обсуждаются в разд. 10.8.

Элементарный кремний получают из кремнезема SiO_2 восстановлением углеродом при очень высоких температурах в электрических дуговых печах (разд. 6.1). Этот процесс является первым шагом к получению чистого кремния, который используется в современных полупроводниковых приборах. Германий — менее распространеный и достаточно рассеянный в природе элемент. Наибольшее количество германия получают при переработке цинковых руд. Олово получают восстановлением минерала касситерита SnO_2 коксом в электрических печах. Свинец производят из сульфидных руд, переводя их сначала в оксид, а затем восстанавливая углеродом в шахтных печах.

Элементарный углерод добывают в виде алмаза и графита; кремний получают из SiO_2 восстановлением углеродом в электрических дуговых печах; значительно менее распространенный германий выделяют из цинковых руд.

10.8. Алмаз и графит

Две наиболее распространенные формы углерода — алмаз и графит — разительно отличаются друг от друга. Алмаз является изолятором; графит хорошо проводит электрический ток. Алмаз — наиболее прочный из известных материалов и вследствие этого служит основным абразивным материалом; неочищенный (частично окисленный) графит скользкий на ощупь и используется в качестве смазки. Благодаря своей прочности, прозрачности и высокому показателю преломления алмаз является одним из ценнейших драгоценных камней; графит — мягкий, черный с небольшим металлическим блеском, непрочный и внешне непривлекательный. Причину таких значительных различий в физических свойствах следует искать в разнице строения и химической связи в этих двух полиморфных модификациях.

В алмазе каждый атом C образует одинарную связь длиной 1,54 Å с четырьмя ближайшими атомами, находящимися в вершинах правильного тетраэдра (рис. 10.16). В результате получается жесткий ковалентный трехмерный каркас. С другой стороны, графит состоит из плоских слоев, в которых каждый атом C имеет трех ближайших соседей на расстоянии 1,42 Å (рис. 10.17). σ-Связи между ближайшими атомами в слое образованы перекрыванием

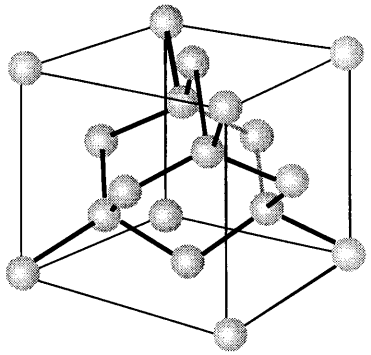


Рис. 10.16. Кубическая структура алмаза.

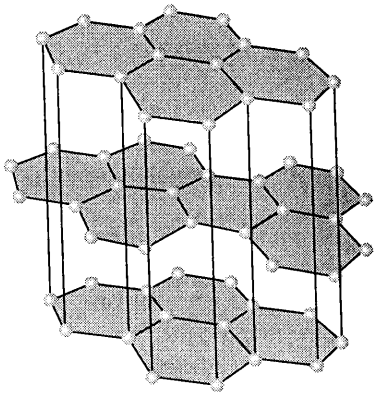


Рис. 10.17. Структура графита. Как показывают вертикальные линии, положение колец совпадает не в соседних слоях, а через один слой.

sp^2-гибридных орбиталей, а оставшиеся p-орбитали образуют π-связи, делокализованные вне плоскости. Плоскости расположены далеко друг от друга (3,35 Å), что свидетельствует о слабом взаимодействии между ними. Это взаимодействие иногда весьма неточно называют вандерваальсовым (так как в обычном неочищенном (окисленном) графите оно слабое, подобно межмолекулярному взаимодействию). Способность скользить объясняется легкостью расщепления графита параллельно слоям, что облегчается присутствием примесей. Алмаз также можно расколоть; гранение алмазов — очень древнее ремесло и требует большого искусства, так как силы, действующие в кристалле, более симметричны.

Переход алмаза в графит при комнатной температуре и нормальном давлении — процесс самопроизвольный ($\Delta_{\text{пер}}G^\circ = -2{,}90$ кДж/моль), но не происходит с заметной скоростью при обычных условиях. Алмаз — более плотная фаза, для его получения необходимо высокое давление. Большое количество алмазного абразивного материала производится в промышленности в результате процессов, проходящих при высоких температуре и давлении и с использованием катализаторов, содержащих d-металлы. d-Металл (обычно никель) растворяет графит при 1800°C и 70 кбар, а затем из расплава кристаллизуется менее растворимый алмаз. Синтез ювелирных алмазов возможен, но пока еще экономически невыгоден.

Поскольку синтез алмазов при высоких давлениях является очень дорогим и громоздким процессом, более привлекательна реакция при низком давлении. Уже давно известно, что микроскопические кристаллики алмаза, смешанные с графитом, образуются при осаждении атомарного углерода на горячую поверхность в отсутствие воздуха. Атомарный углерод получается при пиролизе метана, и образующийся при этом атомарный водород играет важную роль в

преимущественном образовании алмаза, а не графита[1]. Одно из свойств атомарного водорода состоит в том, что с графитом он образует летучие углеводороды быстрее, чем с алмазом, и нежелательный графит удаляется с поверхности. Хотя этот процесс еще недостаточно совершенен, синтетические алмазные пленки уже находят применение, в частности для придания большей прочности подвергающимся изнашиванию поверхностям и при создании электронных устройств.

Электропроводность и многие химические свойства графита тесно связаны со структурой его делокализованных π-связей. Удельная электропроводность перпендикулярно плоскостям низка (5 См/см при 25°C) и возрастает с увеличением температуры, т. е. в этом направлении графит обладает свойствами полупроводника. Электропроводность параллельно слоям значительно выше ($3 \cdot 10^4$ См/см при 25°C), но она уменьшается при повышении температуры. Это указывает на металлический характер электропроводности в данном направлении[2]. Анизотропия электропроводности согласуется с простой зонной моделью, в соответствии с которой подвижные электроны находятся в наполовину заполненной π-зоне, простирающейся вне слоев.

С точки зрения химических свойств, небольшая величина запрещенной зоны в графите приводит к тому, что он может выступать и как донор, и как акцептор электронов по отношению к атомам и ионам, которые проникают между его слоями, образуя **интеркалаты**, или **соединения включения**. Так, атомы K восстанавливают графит, отдавая электроны на пустые орбитали π-зоны, а образовавшиеся ионы K^+ проникают между слоями. Электроны, добавленные в зону, подвижны, и такие интеркалаты графита и щелочных металлов обладают высокой электропроводностью. Стехиометрия соединений зависит от количества калия и условий реакции. Атомы щелочного металла располагаются или между соседними слоями, или через два слоя, или еще реже, что приводит к образованию интересной серии структур с различной стехиометрией (рис. 10.18).

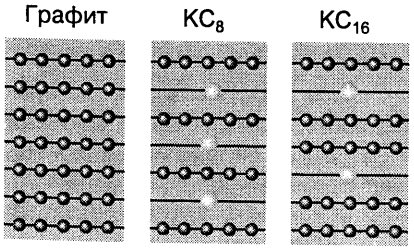


Рис. 10.18. Соединения графита с калием, показаны два разных способа размещения внедренных атомов.

Примером вещества, образованного при окислении графита путем захвата электронов из π-зоны, является так называемый **гидросульфат графита**. Его получают при нагревании графита со смесью серной и азотной кислот. В этой реакции электроны уходят из π-зоны, а ионы HSO_4^- проникают между слоями, образуя соединение с приблизительной формулой $(C_{24})^+SO_3(OH)^-$.

[1] *Anderson J. C., Hayman C. C.*, «Low-pressure metastable growth of diamond and "diamond-like" phases». Science, **241**, 913 (1988); *Geis M. N., Angus J. C.*, «Thin diamond films». Scientific American, **267** (4), 64 (1992).

[2] Точнее, графит является полуметаллом в этом направлении (разд. 3.14).

В этом случае удаление электронов с заполненных орбиталей π-зоны приводит к увеличению электропроводности по сравнению с чистым графитом. Этот процесс аналогичен образованию кремния p-типа за счет электроноакцепторных легирующих добавок (разд. 3.15).

Графит обладает слоистой структурой; окислители и восстановители могут проникать между слоями атомов углерода, что сопровождается соответствующими электронными переходами.

а) Кластеры углерода[1]

Металлические и неметаллические кластеры известны уже десятилетия, но открытие в 1980 г. кластера углерода C_{60}, имеющего форму футбольного мяча, вызвало большой резонанс среди научного сообщества и в популярной прессе. В большой степени этот интерес, безусловно, происходил из-за того, что углерод — хорошо изученный элемент, и открытие для него новой молекулярной структуры казалось маловероятным[2].

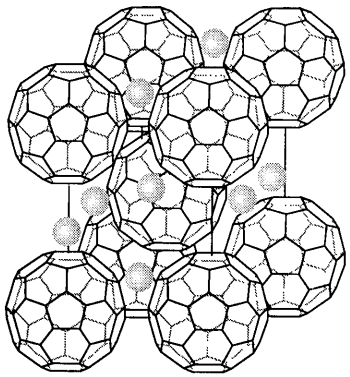
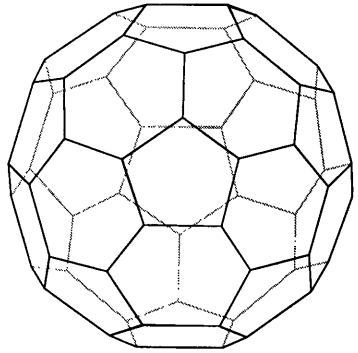


Рис. 10.19. ГЦК структура K_3C_{60}. Показан только фрагмент элементарной ячейки.



29 C_{60}

При образовании электрической дуги между двумя угольными электродами в инертной атмосфере получается много сажи вместе со значительным количеством C_{60} и небольшим количеством родственных **фуллеренов**[3] C_{70}, C_{76}

[1] Об этих удивительных соединениях можно прочитать в статье [*Ионов С. Г., Налимова В. Н.* «Аллотропные модификации углерода». В: Энциклопедия «Современное естествознание». — М.: Магистр-Пресс, т. 6, 2000, с. 202–208]. — *Прим. ред.*

[2] Серия статей об открытии, структуре и химии C_{60} и родственных ему соединений появилась в [Accounts Chem. Res., **25**, 98 et seq. (1992)]. См. также [*Baggott J.*, Perfect symmetry. Oxford University Press, 1994; *Addersley-Williams H.*, The most beautiful molecule. Aurum Press, London, 1995].

[3] Эти кластеры называют фуллерены (или иногда бакминстерфуллерены), так как они напоминают «геодезический купол» (куполообразная крыша, составленная из пяти- и шестиугольников), созданный американским архитектором Бакминстером Фуллером.

и C_{84}. Фуллерены растворимы в углеводородах и галогензамещенных углеводородах и могут быть разделены хроматографически на колонке с оксидом алюминия. Структура C_{60} была определена с помощью рентгеноструктурного анализа твердой фазы при низкой температуре и электронографии для газовой фазы[1]. Молекула состоит из пяти- и шестичленных колец из атомов углерода и в газовой фазе имеет симметрию икосаэдра (**29**).

Фуллерены взаимодействуют со щелочными металлами с образованием твердых соединений типа K_3C_{60}. Структура K_3C_{60} представляет собой кубическую гранецентрированную решетку из кластеров C_{60}, а ионы K^+ занимают одну октаэдрическую и две тетраэдрические пустоты (рис. 10.19). Ниже 18 K это соединение обладает сзерхпроводимостью.

б) Комплексы фуллеренов с металлами

После того как был разработан достаточно эффективный метод синтеза фуллеренов, развернулись серьезные исследования их окислительно-восстановительных свойств и способности к комплексообразованию. В неводной среде фуллерен C_{60} подвергается пяти обратимым окислительно-восстановительным переходам (рис. 10.20), что согласуется с образованием твердых фуллеридов щелочных металлов, описанных выше. Эти наблюдения означают, что фуллерены могут быть как электрофилами, так и нуклеофилами при взаимодействии с соответствующим металлом.

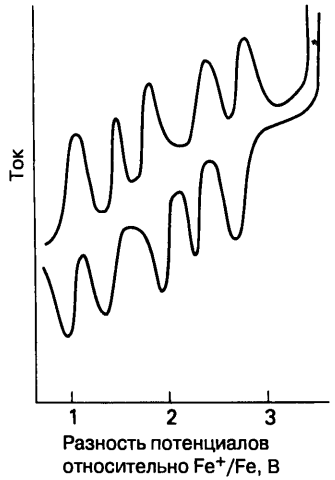
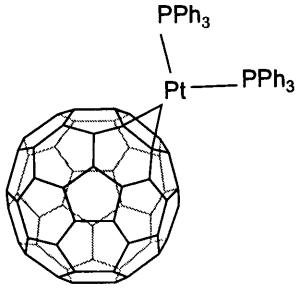


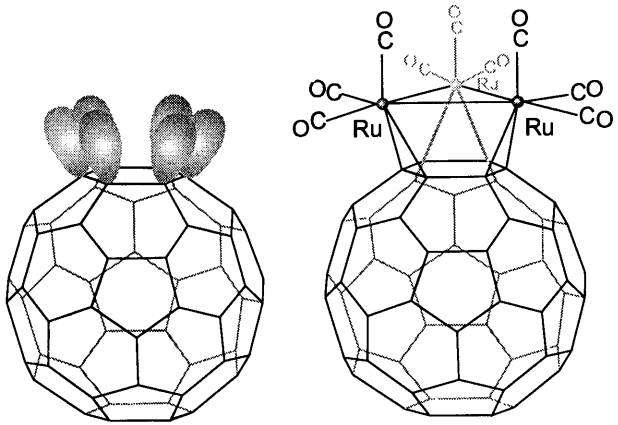
Рис. 10.20. Циклическая вольтамперограмма C_{60} в толуоле при 25°C.



30 $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$

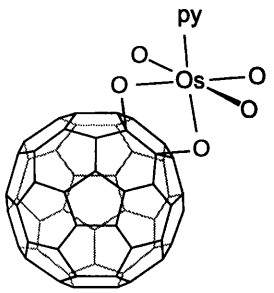
На основании этих предположений была осуществлена реакция между электроноизбыточным фосфиновым комплексом платины(0) и C_{60}, что привело к

[1] *Lu S., Lu Y., Kappes M. M., Ibers J. A.*, Science, **254**, 408 (1991); *Hedberg K., Hedberg L., Gethune D. S., Brown C. S., Dorn D. R.*, Science, **254**, 410 (1991).



31

32 $[Ru_3(CO)_9C_{60}]$



33 $[Os(py)_2(O)_2(OC_{60}O)]$

образованию соединения (**30**), в котором атом Pt связывает мостиком два атома углерода в молекуле фуллерена. Эта реакция подобна хорошо известной реакции присоединения фосфинового комплекса платины по двойной связи алкенов. Можно предположить, что по аналогии с комплексами типа η^6-бензолхром атом металла должен координироваться шестиугольной гранью C_{60}, однако эта гипотеза не была реализована. Трудность образования η^6-комплексов связана с расположением $2p\pi$-орбиталей углерода радиально от каждой вершины (**31**). Такая ориентация p-орбиталей приводит к слабому перекрыванию с d-орбиталями металла, находящегося в центре над шестиугольной гранью молекулы.

В отличие от слабого взаимодействия шестичленного кольца грани фуллерена с отдельным металлическим центром, большой металлический кластер $Ru_3(CO)_{12}$ реагирует с C_{60} с отщеплением трех лигандов CO и образует «шапку» $Ru_3(CO)_9$ над гранью (**32**). Относительно большой треугольник из атомов металла обеспечивает благоприятное расположение для перекрывания с радиально ориентированными орбиталями углерода[1].

Химия C_{60} не ограничивается взаимодействием с электроноизбыточными металлическими комплексами. Реакция с сильным электрофилом и окислителем OsO_4 в пиридине приводит к образованию комплекса с оксо-мостиками, аналогичного аддуктам OsO_4 с алкенами (**33**). Эти примеры показывают, что существует обширная, красивая и еще недостаточно исследованная область науки — координационная химия фуллеренов.

Полиэдрические фуллерены подвергаются многоэлектронному обратимому восстановлению и образуют комплексы с металлоорганическими соединениями d-металлов; они также взаимодействуют с OsO_4.

[1] *Hsu H.-F., Shapley J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **118**, 9192 (1993).

Однако существуют некоторые данные о том, что их структура подобна графиту, но степень кристалличности и форма частиц различны.

Сажа — очень тонкодисперсная форма углерода. В промышленности ее получают (более $8 \cdot 10^9$ кг ежегодно) сжиганием углеводородов при недостатке кислорода. В ее структуре присутствуют как плоские слои, подобные графиту, так и многослойные частицы, напоминающие фуллерены (рис. 10.23). Сажа применяется в огромных количествах в качестве пигмента в чернилах для принтеров и как наполнитель при производстве резиновых изделий, в том числе и автомобильных шин, для увеличения износоустойчивости резины и предотвращения ее разрушения под действием солнечного света.

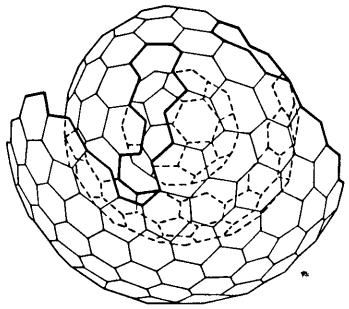
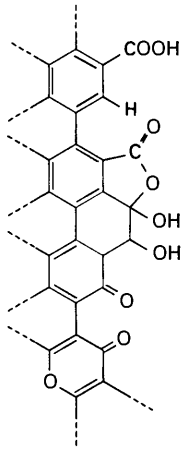


Рис. 10.23. Предполагаемая структура сажи, возникающая при неполном замыкании закрученной сетки из атомов C. Также возможна и графитоподобная структура.



34

Активированный уголь получают при контролируемом пиролизе органических материалов, в том числе кокосовой скорлупы. Он имеет большую площадь поверхности (в некоторых случаях более 1000 $м^2/г$), которая возникает из-за маленького размера частиц. Вследствие этого активированный уголь является хорошим адсорбентом для молекул, включая органические загрязнители питьевой воды, вредные газы в воздухе и примеси в реакционных смесях. Есть данные, что часть поверхности, представляющая собой края гексагональных слоев, покрыта продуктами окисления в виде карбоксильных и гидроксильных групп (**34**). Можно считать, что такая структура способствует активности поверхности.

Углеродные волокна получают при контролируемом пиролизе битумных или синтетических волокон, из них производят различные очень прочные и пластичные материалы как для теннисных ракеток, так и для авиационных конструкций. Структура этих волокон имеет сходство с графитом, но вместо протяженных плоскостей в данном случае слои образуют ленты, параллельные оси волокна. Сильные связи внутри слоев (подобные связям в графите) приводят к высокой прочности волокон на разрыв.

Аморфный и частично кристаллический углерод в виде небольших частиц используется в промышленных масштабах в качестве адсорбента и наполнителя для резины, увеличивающего ее прочность; углеродные волокна придают прочность полимерным материалам.

Пример 10.7. ***Химическая связь в алмазе и боре.***

Каждый атом бора в простом веществе связан с пятью другими атомами бора, а каждый атом C в алмазе связан с четырьмя ближайшими соседями. Предложите объяснение этого различия.

Ответ. Оба атома (B и C) имеют четыре орбитали, способные образовывать связь (одна s и три p). Однако углерод имеет четыре валентных электрона, по одному на каждой орбитали, и поэтому может использовать все эти электроны и орбитали на образование (2c–2e)-связей с четырьмя соседними атомами C. Атом бора имеет на один электрон меньше, и, следовательно, чтобы использовать все орбитали, он образует (3c–2e)-связи. Образование таких трехцентровых связей приводит к возникновению связывания с еще одним атомом бора.

Вопрос 10.7. Опишите, как меняется электронная структура графита при взаимодействии с а) калием, б) бромом.

10.9. Соединения углерода с электроотрицательными элементами

Углерод имеет высокое сродство к таким электроотрицательным элементам, как кислород и фтор, с которыми он образует много важных соединений. Например, CO_2 необходим для жизни растений, а фториды углерода широко используются в промышленности, быту и лабораторной практике. С точки зрения химика-синтетика, многие более тяжелые галогениды и халькогениды углерода являются исходными веществами для синтеза других соединений.

а) Галогениды

Тетрагалогенметаны, простейшие галогениды углерода, включают соединения от очень устойчивого летучего CF_4 до термически неустойчивого твердого CI_4 (табл. 10.7). Эти тетрагалогенметаны и аналогичные частично замещенные галогеналканы служат источниками большого числа производных в основном за счет способности вступать в реакции нуклеофильного замещения одного или

Таблица 10.7. Свойства тетрагалогенметанов

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
т. пл., °C	−187	−23	90	171 (разл.)
т. кип., °C	−128	77	190	сублим.
$\Delta_f G°$, кДж/моль	−879(г.)	−65,2(ж.)	+47,7(тв.)	> 0

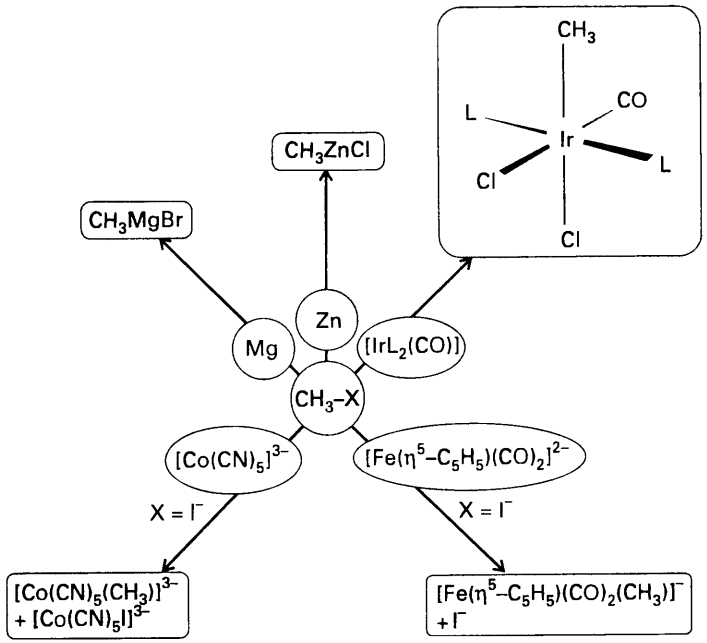


Схема 10.2. Некоторые характерные реакции с участием связи углерод—галоген (X = галоген).

более атомов галогена. Некоторые важные и интересные реакции с неорганическими веществами приведены на схеме 10.2. В частности, отметим реакции с образованием связи металл—углерод, которые проходят или путем полного замещения галогена, или путем окислительного присоединения. Скорость нуклеофильного замещения сильно увеличивается от фтора к иоду в следующем порядке: $F \ll Cl < Br < I$. Все тетрагалогенметаны термодинамически неустойчивы по отношению к гидролизу:

$$CX_4(\text{ж. или г.}) + 2H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow CO_2(\text{г.}) + 4HX(\text{aq})$$

Однако скорость такой реакции в случае связи C—F пренебрежимо мала, и фторуглеродные полимеры, такие, как политетрафторэтилен (или тефлон), или фторхлоруглеродные полимеры чрезвычайно устойчивы к действию воды. Галогенуглероды могут быть восстановлены сильными восстановителями,

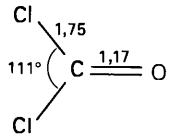
Таблица 10.8. Свойства карбонилгалогенидов

	CDF_2	$COCl_2$	$COBr_2$
т. пл., °C	−114	−128	
т. кип., °C	−83	8	65
$\Delta_f G°$, кДж/моль	−619(г.)	−205(г.)	−111(г.)

например щелочными металлами. Так, реакция четыреххлористого углерода с натрием характеризуется очень большим отрицательным значением энергии Гиббса:

$$CCl_4(\text{ж.}) + 4Na(\text{тв.}) \longrightarrow 4NaCl(\text{тв.}) + C(\text{тв.}) \qquad \Delta_r G° = -249 \text{ кДж/моль}$$

Эта реакция может сопровождаться взрывом, поэтому CCl_4 и другие полигалогенуглеводороды нельзя сушить щелочными металлами, например натрием. Аналогичные реакции проходят на поверхности политетрафторэтилена при его контакте со щелочными металлами или металлоорганическими соединениями, являющимися сильными восстановителями. Фторуглероды, так же как и другие фторсодержащие молекулы, обладают многими интересными свойствами, в том числе высокой летучестью и ярко выраженной способностью оттягивать электронную плотность (разд. 12.7).



35 $COCl_2$

Молекулы **карбонилгалогенидов** (табл. 10.8) имеют плоское строение; эти соединения используются в качестве промежуточных веществ в химическом синтезе. Простейшее из этих соединений — фосген $COCl_2$ (**35**), очень ядовитый газ. Он производится в промышленных масштабах по реакции хлора с монооксидом углерода:

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{200°C,\ \text{древесный уголь}} Cl_2CO$$

Использование фосгена связано с легкостью нуклеофильного замещения хлора с образованием производных карбонила и изоцианатов (схема 10.3). Тот факт, что гидролиз приводит к образованию диоксида углерода и хлористого водорода, а не угольной кислоты $(HO)_2CO$, можно объяснить неустойчивостью последней.

Нуклеофилы замещают галоген в связи галоген—углерод; металлоорганические нуклеофилы при взаимодействии образуют новые связи C—M; контакт полигалогенуглеводородов со щелочными металлами может привести к взрыву.

б) Соединения с кислородом и серой

Кроме двух хорошо знакомых, уже упоминавшихся оксидов углерода CO и CO_2 существует менее известный оксид — субоксид углерода O=C=C=C=O (диоксид триуглерода). Физические свойства всех трех оксидов приведены в табл. 10.9. Следует отметить, что связь в монооксиде короткая, а силовая постоянная большая, обе эти характеристики указывают на тройную связь, которую можно представить структурой Льюиса :C≡O:.

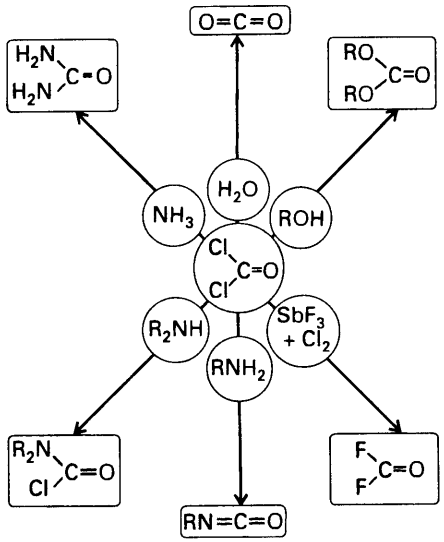


Схема 10.3. Характерные реакции $COCl_2$.

CO используется в доменном процессе для восстановления оксидов металлов (разд. 6.1) и при получении водорода (разд. 8.3):

$$CO(г.) + H_2O(г.) \longrightarrow CO_2(г.) + H_2(г.)$$

В гл. 17, посвященной катализу, описано превращение монооксида углерода в метанол, уксусную кислоту и альдегиды. CO обладает очень низкой основностью по Брёнстеду и чрезвычайно малой кислотностью по Льюису по отношению к нейтральным донорам электронной пары. Вопреки своей малой кислотности по Льюису CO может взаимодействовать с основаниями Льюиса при высоких давлениях и повышенной температуре. Так, реакция с гидроксидом приводит к образованию формиат-иона HCO_2^-:

$$CO(г.) + OH^-(тв.) \longrightarrow HCO_2^-(тв.)$$

Аналогично в реакции с ионом CH_3O^- получается ацетат-ион $CH_3CO_2^-$.

Таблица 10.9. Свойства оксидов углерода

Оксид	*т. пл., °C*	*т. кип., °C*	*$\tilde{\nu}(CO)$, $см^{-1}$*	*$k(CO)$, Н/м*	*Длина связи, Å*	
					CC	*CO*
CO	−199	−191,5	2145	1860		1,13
OCO		−78[a)]	2349, 1318	1550		1,16
OCCCO	−114	7	2200, 2290		1,28	1,16

[a)] Возгоняется при 5 атм; т. пл. −57°C.

Монооксид углерода — превосходный лиганд по отношению к металлам в низких степенях окисления (гл. 16). Хорошо известная токсичность CO представляет собой пример проявления этого свойства, так как он образует связь с атомом Fe в гемоглобине, что исключает взаимодействие последнего с кислородом и приводит к удушью. Редким примером координации CO с обычной кислотой Льюиса является образование H_3BCO при взаимодействии B_2H_6 с CO при высоком давлении. Монооксид углерода не образует такой же устойчивый комплекс с BF_3, что согласуется с представлением о том, что BH_3 — мягкая кислота Льюиса, а BF_3 — жесткая.

Диоксид углерода имеет ряд небольших, но важных отличий от монооксида. В CO_2 связь C—O длиннее, а силовая постоянная меньше по сравнению с CO, что указывает на двойную, а не тройную связь. Диоксид углерода — очень слабая кислота Льюиса. Например, только небольшая часть молекул в кислых водных растворах образует с водой H_2CO_3 (разд. 5.4), но при высоких значениях pH OH^- координируется с атомом C, давая гидрокарбонат-ион HCO_3^- (его также называют бикарбонат-ион).

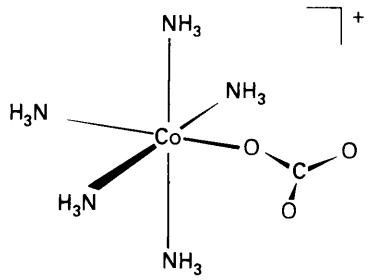
Диоксид углерода является одним из газов, которые ответственны за **парниковый эффект**. Суть его заключается в том, что многоатомные молекулы в атмосфере не мешают прохождению видимого света, но блокируют уход теплового излучения от Земли за счет поглощения в инфракрасной области. Существуют неопровержимые доказательства значительного увеличения содержания CO_2 в атмосфере в связи с индустриализацией общества. В прошлом природа сама регулировала содержание CO_2 в атмосфере, в частности за счет осаждения карбоната кальция в глубинах океана. Очевидно, что скорость диффузии CO_2 в толщу воды слишком мала для компенсации увеличивающихся выбросов CO_2 в атмосферу[1)]. Хотя существуют убедительные доказательства увеличения концентрации парниковых газов CO_2, CH_4, N_2O и хлорфторуглеродов, не ясно, имеют ли они решающее влияние на глобальную температуру. Трудность обнаружения глобального потепления связана с большими природными долгосрочными и краткосрочными колебаниями температуры, которые могут маскировать эффект парниковых газов[2)].

Основные химические свойства CO_2 представлены на схеме 10.4. Эти свойства основаны на слабой кислотности по Льюису по отношению к жестким донорам, как при образовании иона CO_3^{2-} в сильнощелочных растворах. Способность CO_2 образовывать известняк и тем самым сдерживать рост концентрации атмосферного углекислого газа была отмечена выше. Могут быть получены также комплексы с металлами, в которых ион CO_3^{2-} играет роль лиганда (**36**). Такие комплексы являются хорошими промежуточными соединениями, поскольку CO_3^{2-} легко замещается в кислых растворах, при этом образуются комплексы, которые трудно получить другим путем:

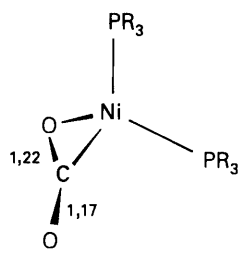
$$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+ + 2HF \longrightarrow [Co(NH_3)_5F]^{2+} + CO_2 + H_2O + F^-$$

[1)] *Baird C.*, Environmental chemistry. W. H. Freeman & Co, New York, 1995.

[2)] *Gray H. B., Simon J. D., Trogler W.*, Braving the elements. University Science Books, Mill Valley, 1995.



36 $[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$

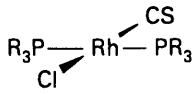


37 $[Ni(PR_3)_2(CO_2)]$

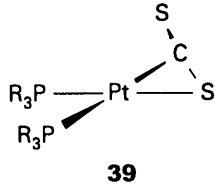
Как лиганд CO_3^{2-} может быть и монодентатным, как показано выше, и бидентатным; в последнем случае ион CO_3^{2-} образует небольшой угол L–M–L.

С экономической точки зрения важной реакцией является взаимодействие CO_2 и аммиака с образованием карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$, который при умеренной температуре непосредственно превращается в мочевину $CO(NH_2)_2$. Последняя представляет собой полезное удобрение, пищевую добавку для крупного рогатого скота и химический полупродукт. В органическом синтезе для получения карбоновых кислот широко используется реакция между CO_2 и реагентом, содержащим карбанион.

Комплексы металлов с CO_2 известны (**37**), но они редки и достаточно малоинтересны по сравнению с карбонильными комплексами. При взаимодействии с атомом металла в низкой степени окисления и большим числом электронов нейтральная молекула CO_2 действует как кислота Льюиса, и связь осуществляется в основном за счет передачи электронов от атома металла на разрыхляющую π-орбиталь CO_2.



38



39

Известны серосодержащие аналоги монооксида и диоксида углерода CS и CS_2. Первый является неустойчивой короткоживущей молекулой, а второй термодинамически неустойчив ($\Delta_f G^\circ = +65$ кДж/моль). Существует несколько комплексов CS (**38**) и CS_2 (**39**), по структуре они аналогичны комплексам, образованным CO и CO_2. В щелочных водных растворах CS_2 подвергается гидролизу с образованием смеси карбонат-иона CO_3^{2-} и тритиокарбонат-иона CS_3^{2-}.

Пример 10.8. ***Синтезы с использованием монооксида углерода.***
Предложите метод синтеза $CH_3^{13}CO_2^-$ с использованием ^{13}CO — исходного вещества при синтезе многих соединений, меченых углеродом-13.

Ответ. Сначала отметим, что CO_2 легко взаимодействует с сильными нуклеофилами типа $LiCH_3$ с образованием ацетат-иона. Таким образом, подходящим способом было бы окисление ^{13}CO до $^{13}CO_2$, а затем реакция последнего с $LiCH_3$. На первой стадии, чтобы избежать проблем с избытком O_2, возникающим при прямом окислении, может быть использован такой сильный окислитель, как MnO_2. Вторая реакция проводится в эфире (sol).

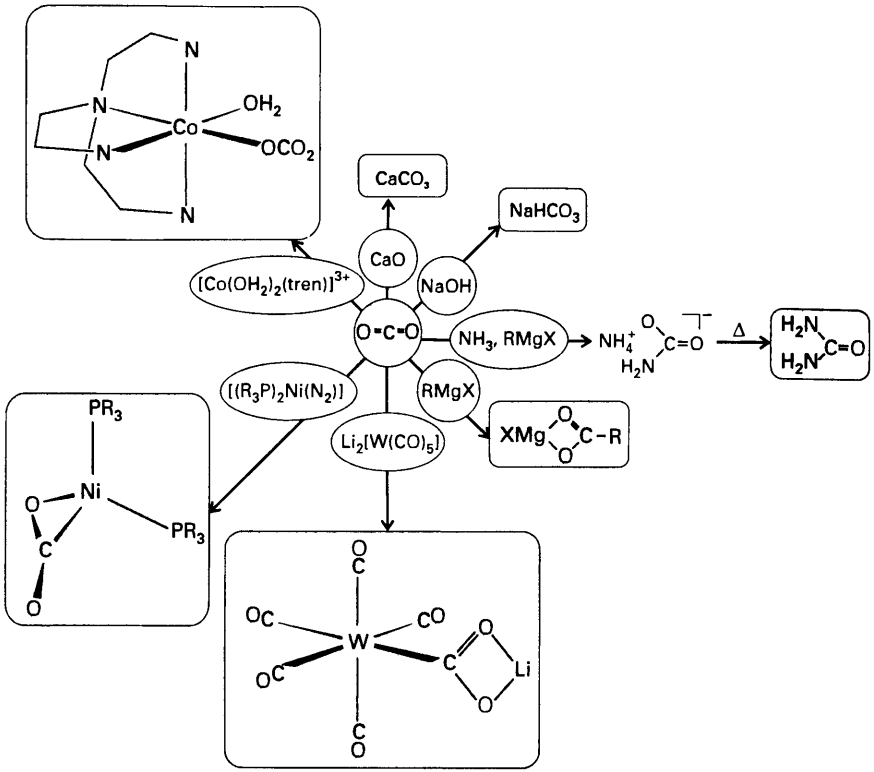


Схема 10.4. Характерные реакции CO_2.

$$^{13}CO(г.) + 2MnO_2(тв.) \xrightarrow{\Delta} {}^{13}CO_2(г.) + Mn_2O_3(тв.)$$

$$4\,{}^{13}CO_2(г.) + Li_4(CH_3)_4(sol) \longrightarrow 4Li[CH_3^{13}CO_2](sol)$$

Вопрос 10.8. Предложите метод синтеза $D^{13}CO_2^-$, исходя из ^{13}CO.

CO является основным восстановителем при производстве железа и распространенным лигандом в химии *d*-металлов. Образующийся при сгорании топлива CO_2 считают ответственным за парниковый эффект. Как лиганд он значительно менее интересен, чем CO. CO_2 — ангидрид угольной кислоты.

в) Соединения с азотом

Цианид водорода HCN получают в больших количествах высокотемпературным каталитическим взаимодействием метана и аммиака и используют в качестве промежуточного вещества при синтезе таких распространенных полимеров, как полиметилметакрилат и полиакрилонитрил. Это высоколетучее веще-

ство (т. кип. = 26°C), и, как и ион CN^-, оно очень ядовито. Токсичность CN^- в некоторых отношениях подобна токсичности изоэлектронной молекулы CO, поскольку обе частицы образуют комплексы с содержащими железо порфириновыми молекулами. Однако если CO атакует Fe в гемоглобине и приводит к кислородному голоданию, то CN^- предпочитает Fe в цитохроме-*c* и блокирует перенос электронов.

В отличие от нейтрального лиганда CO отрицательно заряженный ион CN^- является сильным основанием по Брёнстеду ($pK_a = 9{,}4$) и значительно более слабой кислотой Льюиса (π-акцептором). При образовании координационных соединений он взаимодействует преимущественно с металлами в положительных степенях окисления, например с Fe^{2+} в гексацианоферрате(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

CN^- образует комплексы со многими *d*-металлами; взаимодействие с железом биологических молекул, таких, как цитохром-*c*, объясняет его высокую токсичность.

10.10. Карбиды

Удобно разделить все многочисленные бинарные соединения углерода с металлами и неметаллами — карбиды — на три типа:

1. **Ионные (или солеобразные) карбиды** — преимущественно ионные твердые вещества, образованные элементами 1-й и 2-й групп и алюминием.
2. **Металлоподобные карбиды** — твердые вещества, обладающие металлической проводимостью и блеском, образованные элементами *d*-блока.
3. **Ковалентные карбиды** — твердые ковалентные вещества, образованные бором и кремнием.

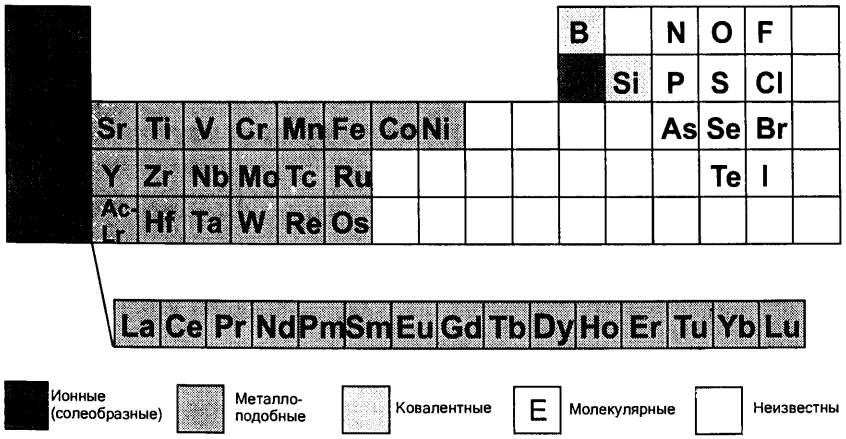


Рис. 10.24. Распределение карбидов разных типов по периодической системе. Для полноты картины указаны и молекулярные соединения углерода, не относящиеся к карбидам.

На рис. 10.24 показано расположение различных типов карбидов в периодической системе, сюда также включены бинарные молекулярные соединения углерода с электроотрицательными элементами, которые обычно не относят к карбидам. Эта классификация очень полезна для выявления корреляции физических и химических свойств, но, как это часто бывает в неорганической химии, границы иногда несколько размыты.

а) Ионные (солеобразные) карбиды

Ионные карбиды элементов 1-й и 2-й групп можно разделить на три вида: **интеркалаты графита,** например KC_8, **дикарбиды** (или ацетилениды), которые содержат анион C_2^{2-}, и **метаниды**, формально имеющие ион C^{4-}.

Интеркалаты графита образуют металлы 1-й группы. Их получают в результате окислительно-восстановительных процессов, в частности при взаимодействии графита с парами щелочных металлов или их растворами в аммиаке. Например, при контакте графита с парами калия при 300°C в запаянной трубке образуется KC_8, в котором ионы щелочного металла расположены в строгом порядке между слоями графита (рис. 10.25). Можно получить целый ряд интеркалатов с разным отношением металл : углерод, в том числе KC_8 и KC_{16}.

Дикарбиды образует широкий круг электроположительных металлов, в том числе металлы 1-й и 2-й групп и лантаниды. В некоторых дикарбидах ион C_2^{2-} имеет очень короткое расстояние C–C (например, 1,19 Å в CaC_2), что согласуется с существованием тройной связи $[C{\equiv}C]^{2-}$, изоэлектронной $[C{\equiv}N]^-$ и $N{\equiv}N$. Некоторые дикарбиды имеют структуру, подобную структуре NaCl, в которой место сферического иона Cl^- занимает вытянутый ион $[C{\equiv}C]^{2-}$, что приводит к растяжению вдоль одной оси и в результате к тетрагональной симметрии (рис. 10.26). Длина связи C–C в дикарбидах лантанидов значительно

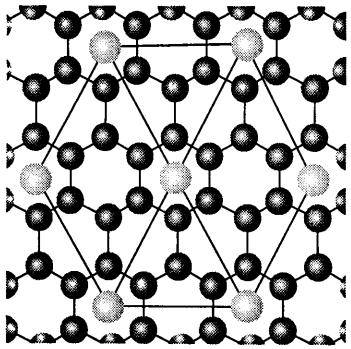


Рис. 10.25. В интеркалате графита KC_8 атомы калия симметрично размещаются между слоями (вид параллельно слоям см. на рис. 10.8).

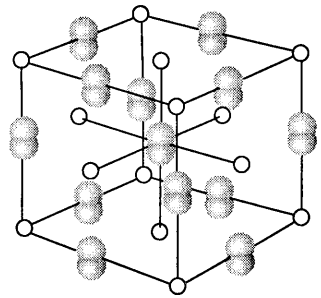


Рис. 10.26. Структура карбида кальция. Следует отметить ее сходство со структурой каменной соли. Поскольку C_2^{2-} не обладает сферической симметрией, элементарная ячейка вытянута вдоль одной оси; поэтому структура не кубическая, а тетрагональная.

больше. Это означает, что для таких соединений обычная тройная связь в ионе является плохим приближением.

Такие карбиды, как Be_2C и Al_4C_3, находятся между ионными и ковалентными, и изолированный ион C только формально можно считать C^{4-}. На существование направленных связей атомов C в карбидах (в отличие от ненаправленной преимущественно ионной связи) указывает кристаллическая структура метанидов, которая не соответствует обычной упаковке сферических ионов.

Основные способы получения карбидов и ацетиленидов элементов 1-й и 2-й групп следующие:

1. Прямое взаимодействие элементов при высокой температуре:

$$Ca(ж.) + 2C(тв.) \xrightarrow{>2000^\circ C} CaC_2(тв.)$$

Другой пример прямого взаимодействия простых веществ — образование интеркалатов графита, но оно проходит при значительно более низких температурах. Реакция интеркалации проходит в более мягких условиях, так как в этом случае не рвутся связи C–C при проникновении ионов между слоями графита.

2. Реакция оксида металла с углеродом при высокой температуре:

$$CaO(ж.) + 3C(тв.) \xrightarrow{2200^\circ C} CaC_2(ж.) + CO(г.)$$

Этим методом в электродуговых печах получают неочищенный карбид кальция. Углерод играет роль как восстановителя для удаления кислорода, так и источника атомов C для образования карбида.

3. Взаимодействие ацетилена с раствором металла в аммиаке (sol):

$$2Na(sol) + C_2H_2(г.) \longrightarrow Na_2C_2(тв.) + H_2(г.)$$

Реакция проходит в мягких условиях, при этом связь C–C в исходном веществе не затрагивается. Поскольку молекула ацетилена является очень слабой кислотой Брёнстеда, реакцию можно интерпретировать как окислительно-восстановительную между очень активным металлом и слабой кислотой с образованием H_2 и дикарбида металла (окислителем является H^+).

Ионные карбиды имеют высокую электронную плотность на атомах углерода, поэтому они легко окисляются и протонируются. Например, карбид кальция реагирует со слабой кислотой — водой с образованием ацетилена:

$$CaC_2(тв.) + 2H_2O(ж.) \longrightarrow Ca(OH)_2(тв.) + HC{\equiv}CH(г.)$$

Эту реакцию можно представить как перенос протона от кислоты Брёнстеда (H_2O) к сопряженному основанию (C_2^{2-}) слабой кислоты ($HC{\equiv}CH$). Подобным образом контролируемый гидролиз или окисление интеркалата графита KC_8 приводит к образованию графита и гидроксида или оксида металла:

$$2KC_8(тв.) + 2H_2O(г.) \longrightarrow 16C(графит) + 2KOH(тв.) + H_2(г.)$$

Соединения углерода с электроположительными металлами являются ионными; соединения с *d*-металлами обычно имеют высокую механическую прочность и высокую электропроводность; ковалентные карбиды — механически прочные и относятся к полупроводникам.

б) Металлоподобные карбиды

Большинство металлоподобных карбидов образованы *d*-металлами. Иногда их называют **карбидами внедрения**, поскольку их структуры нередко соответствуют структуре металла с атомами C, внедренными в октаэдрические пустоты. Однако это название дает ошибочное представление, что такие карбиды не являются истинными соединениями. На самом деле прочность и другие свойства металлоподобных карбидов указывают на наличие в них сильных связей металл–углерод. Некоторые из этих карбидов нашли применение в промышленности. Например, карбид вольфрама WC используется в производстве режущих инструментов и аппаратуры высокого давления (в том числе для получения алмазов). Цементит Fe_3C является важной составной частью чугуна и стали.

Металлоподобные карбиды состава MC имеют плотнейшую кубическую гранецентрированную (ГЦК) или гексагональную (ГПУ) упаковку атомов металла с атомами C в октаэдрических пустотах. Кубическую гранецентрированную решетку имеет структура NaCl (рис. 2.10). Атомы C в карбидах состава M_2C занимают половину октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке атомов металла. Атом C в октаэдрической пустоте формально гиперкоординационный, так как окружен шестью атомами металла. Однако связь можно интерпретировать в терминах делокализованных молекулярных орбиталей, образованных 2*s*- и 2*p*-орбиталями углерода и *d*-орбиталями (иногда другими валентными орбиталями) окружающих атомов металла, и в такой связи нет ничего удивительного.

Эмпирически было найдено, что образование соединения, в котором атом C занимает октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке, возможно при соотношении радиусов $r_C/r_M < 0{,}59$, где r_C — ковалентный радиус углерода, а r_M — металлический радиус металла. Это соотношение, известное как **правило Хегга**, справедливо также для соединений металлов с азотом и кислородом.

Карбиды *d*-металлов обычно очень твердые вещества, в структуре которых атомы C октаэдрически окружены атомами металла.

10.11. Кремний и германий

Ширина запрещенной зоны и, следовательно, электропроводность кремния идеально подходит для его применения в качестве полупроводникового материала. Однако первым широко используемым материалом в производстве транзисторов был германий, так как его легче очищать, чем кремний. Когда в 1960-х гг. были разработаны методы очистки кремния, роль германия в полупроводниковой технике заметно уменьшилась.

Метод получения кремния полупроводниковой чистоты заключается в восстановлении высокочистого тетрахлорида кремния водородом:

$$SiCl_4(г.) + 2H_2(г.) \longrightarrow Si(тв.) + 4HCl(г.)$$

Полупроводниковый материал, используемый в солнечных элементах калькуляторов, называют «аморфный кремний», но лучше его рассматривать как твердый гидрид кремния состава SiH_x, где $x \leqslant 0{,}5$ (разд. 8.12).

Элементарный кремний и в меньшей степени германий используют для производства полупроводниковых приборов.

10.12. Соединения кремния с электроотрицательными элементами

Наиболее важные соединения кремния и германия содержат такие электроотрицательные элементы, как галогены, кислород и азот. Оксиды настолько разнообразны, что им отводится специальный раздел; здесь же рассмотрены соединения с галогенами и азотом.

а) Соединения с галогенами

Известен полный набор тетрагалогенидов кремния и германия; все они летучие молекулярные соединения. У германия, находящегося ниже в группе, проявляется эффект инертной пары, поэтому он образует и нелетучие дигалогениды. Среди тетрагалогенидов кремния наиболее важным является тетрахлорид, который образуется при непосредственном взаимодействии простых веществ:

$$Si(тв.) + 2Cl_2(г.) \longrightarrow SiCl_4(ж.)$$

Галогениды кремния и германия — мягкие кислоты Льюиса. Они проявляют это свойство при присоединении одного или двух лигандов с образованием пяти- и шестикоординационных комплексов:

$$SiF_4(г.) + 2F^-(aq) \longrightarrow [SiF_6]^{2-}(aq)$$
$$GeCl_4(ж.) + N{\equiv}CCH_3(ж.) \longrightarrow Cl_4GeN{\equiv}CCH_3(тв.)$$

Гидролиз тетрахлоридов кремния и германия протекает быстро и описывается следующим уравнением:

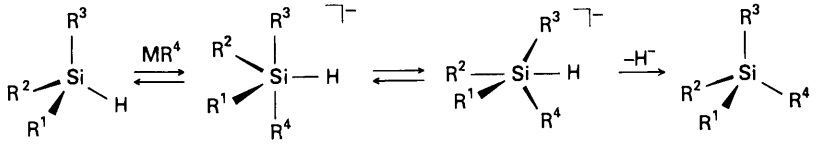
$$MX_4 + 2H_2O \longrightarrow MX_4(OH_2)_2 \longrightarrow MO_2 + 4HX$$

Соответствующие тетрагалогениды углерода кинетически более устойчивы к гидролизу, что объясняется труднодоступностью стерически закрытого атома C для образования промежуточного комплекса с водой.

Реакции замещения галогенсиланов изучены достаточно хорошо. Эти реакции протекают легче, чем для соответствующих углеродных аналогов, поскольку атом Si легко расширяет свое координационное окружение и присоединяет нуклеофильные частицы. Стереохимия этих реакций[1)] показывает, что образуется пятикоординационное промежуточное соединение с наиболее электроотрицательным заместителем в аксиальном положении. Более того, заместитель

[1)] *Holmes R. R.*, «Stereochemistry of nucleophilic substitution at tetracoordinate silicon». Chem. Rev., **90**, 17 (1990).

уходит также из аксиальной позиции. Ион H^- замещается нелегко, а алкильные группы — еще труднее:



Следует отметить, что в этом примере R^4 замещает H с сохранением конфигурации.

Поскольку кремний может образовывать гипервалентные переходные комплексы, а углерод — нет, реакции замещения в галогенидах кремния проходят легче, чем в галогенидах углерода.

б) Соединения с азотом

При непосредственном взаимодействии кремния с газообразным азотом при высоких температурах происходит образование Si_3N_4. Это вещество очень твердое и инертное и может использоваться в качестве высокотемпературной керамики. Современные исследования в этой области направлены на поиск подходящих кремнийорганических азотсодержащих соединений, которые могут в результате пиролиза дать нитрид кремния в виде волокон и других форм. При нагревании SiO_2 с углеродом выделяется CO и образуется карбид кремния SiC. Этот очень твердый материал используется как абразив, подобно карборунду.

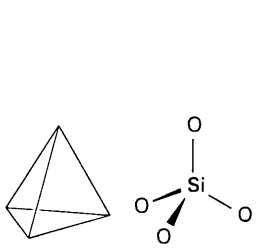
Трисилиламин $(H_3Si)_3N$, кремниевый аналог триметиламина, является очень слабым основанием. Он имеет плоское строение или очень низкий барьер инверсии.

Нитрид и карбид кремния — очень твердые вещества; силиламины являются более слабыми основаниями, чем их углеродные аналоги.

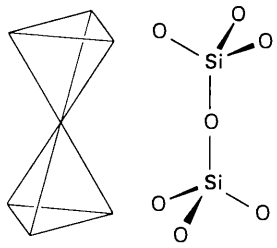
10.13. Соединения кремния с кислородом

Высокое сродство кремния к кислороду объясняет существование обширнейшего круга силикатных минералов и синтетических кислородных соединений кремния, которые играют важную роль в минералогии, промышленности и лабораторной практике. За исключением редких высокотемпературных фаз, силикаты построены из тетраэдров SiO_4 с четырехкоординационным кремнием. Сложные структуры силикатов обычно легче представить, если фрагмент SiO_4 изобразить в виде тетраэдра с атомом Si в центре и атомами O в вершинах. Часто этот фрагмент упрощают, представляя его просто как тетраэдр без изображения атомов. В общий заряд фрагмента SiO_4 каждый концевой атом O вносит -1, а каждый мостиковый — нуль. Таким образом, ортосиликат-ион — это $[SiO_4]^{4-}$ (**40**), дисиликат-ион — $[O_3SiOSiO_3]^{6-}$ (**41**), а SiO_2, структурная единица кварца, не имеет заряда, так как все атомы O в сетке мостиковые.

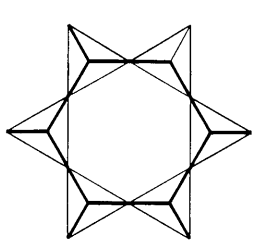
С учетом приведенных выше принципов определения заряда понятно, что бесконечная цепь или кольцо из тетраэдров SiO_4, обладающих двумя



40

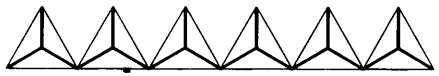


41



42 $[Si_6O_{18}]^{12-}$

мостиковыми атомами O, имеют формулу и заряд $[(SiO_3)^{2-}]_n$. Примером соединения с таким циклическим метасиликат-ионом является минерал берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, который содержит ион $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (**42**). Берилл — основной источник бериллия. Драгоценный камень изумруд — это берилл, в котором некоторые ионы Al^{3+} замещены ионами Cr^{3+}. Цепочечный метасиликат присутствует в минерале жадеите $NaAl(SiO_3)_2$ (**43**), одном из двух минералов, которые продаются под названием «жад». Кроме простых цепочечных структур существуют силикаты с двойными цепочками, которые включают семейство минералов, известных в промышленности как асбесты[1].



43

Пример 10.9. ***Определение заряда циклического силиката.***

Нарисуйте структуру и определите заряд циклического силикатного аниона $[Si_3O_9]^{n-}$.

Ответ. Ион представляет собой шестичленное кольцо с чередующимися атомами Si и O и шестью концевыми атомами O, по два у каждого атома Si. Поскольку каждый концевой атом O несет заряд -1, общий заряд равен -6. Другой способ подсчета: степени окисления кремния и кислорода равны $+4$ и -2 соответственно, следовательно, общий заряд аниона равен -6.

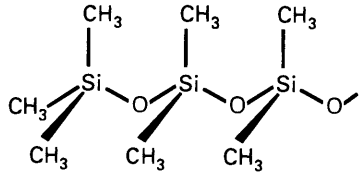
Вопрос 10.9. Сделайте то же самое для циклического иона $[Si_4O_{12}]^{n-}$.

Кварц и многие силикаты кристаллизуются медленно. При подходящей скорости охлаждения расплава вместо кристаллов могут образовываться аморфные твердые фазы, известные как **стекла.** Во многих отношениях эти стекла

[1] Асбест обладает многими нужными в промышленности свойствами, но мельчайшие частицы асбеста легко переносятся воздухом, и у рабочих, которые используют это вещество, подвергаются разрушению ткани легких, что может проявляться через много лет. См. [Asbestos: properties, applications, and hazards, ed. Michaelis L., Chissick S. S. Wiley, New York, 1979)].

напоминают жидкости. Как и в жидкостях, в их структурах упорядочение наблюдается только на расстояниях в несколько длин связей (например, в пределах отдельного тетраэдра SiO_4). В отличие от жидкостей они имеют очень высокую вязкость и во многих случаях ведут себя как твердые вещества.

Различные добавки в кварцевое стекло сильно влияют на его физические свойства. Например, плавленый кварц (аморфный SiO_2) размягчается при температуре 1600°C, боросиликатные стекла (которые содержат оксид бора, о чем уже говорилось выше) размягчаются при 800° C, а натриевое стекло — при еще более низкой температуре. Эти различия можно понять, если учесть, что прочность остова кварцевого стекла определяется связями Si—O—Si. При добавлении основных оксидов типа Na_2O и CaO, как в натриевом стекле, они реагируют с расплавом SiO_2 и превращают связи Si—O—Si в концевые SiO-группы и таким образом понижают температуру размягчения.



44

Совершено другой набор свойств обнаружен у **силиконовых полимеров**, содержащих цепи —Si—O—Si—. Типичный силиконовый полимер представляет собой полидиметилсилоксан с концевыми алкильными группами (**44**). Свойства этих полимеров меняются от подвижных высококипящих жидкостей до пластичных высших полимеров. Жидкости используются в качестве смазок, а высшие полимеры находят широкое применение как эластичные изолирующие материалы, устойчивые к неблагоприятным погодным условиям и химическим воздействиям. Необычным свойством этих полимеров является очень низкая **температура стеклования** — температура, при которой они становятся твердыми. Причина этого кроется в высокой гибкости цепей —Si—O—Si—. Другим полезным свойством является их биологическая совместимость, что позволяет использовать их в качестве материалов-имплантантов для человека.

Цепи —Si—O—Si— присутствуют в кварце, многочисленных силикатных минералах, а также в силиконовых полимерах.

10.14. Алюмосиликаты

При замещении атомами Al некоторых атомов Si в силикатах возможно образование намного более разнообразных структур, чем просто в силикатах. Такие **алюмосиликаты** во многом определяют богатство мира минералов. Уже было отмечено, что Al^{3+} в γ-оксиде алюминия находится и в октаэдрических, и в тетраэдрических пустотах. Такое разнообразие проявляется и в алюмосиликатах, где Al может замещать Si в тетраэдрических позициях,

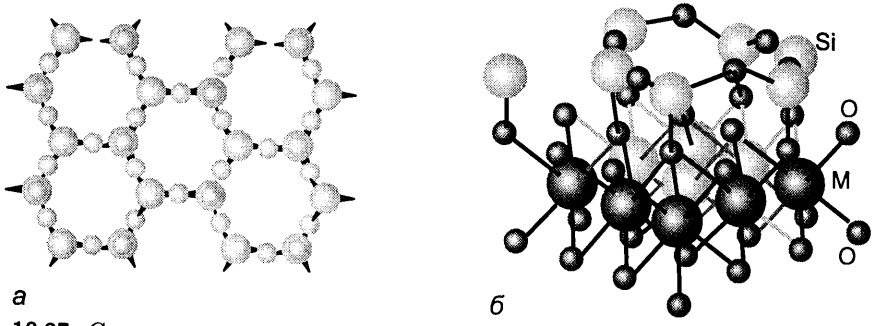
иметь октаэдрическое окружение, находясь вне силикатного остова, или, значительно реже, иметь другие координационные числа. Поскольку Al(III) встает на место Si(IV), общий отрицательный заряд каркаса увеличивается на единицу, поэтому на каждый атом Al, заместивший атом Si, требуется добавочный катион типа H^+, Na^+ или $1/2Ca^{2+}$. Как будет показано ниже, этот добавочный катион играет важную роль в свойствах материалов.

а) Слоистые алюмосиликаты

Многие важные минералы являются разновидностями слоистых алюмосиликатов, содержащих также литий, магний или железо; среди них глины, тальк и различные слюды. На рис. 10.27 представлена структура силикатных слоев, из которых построен один из классов слоистых алюмосиликатов. Примером простого алюмосиликата этого типа (простой — это значит, что в нем нет других элементов) является минерал каолинит $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, который в промышленности известен как китайская глина. Электрически нейтральные слои удерживаются вместе достаточно слабыми водородными связями, поэтому минерал легко скалывается и впитывает воду между слоев.

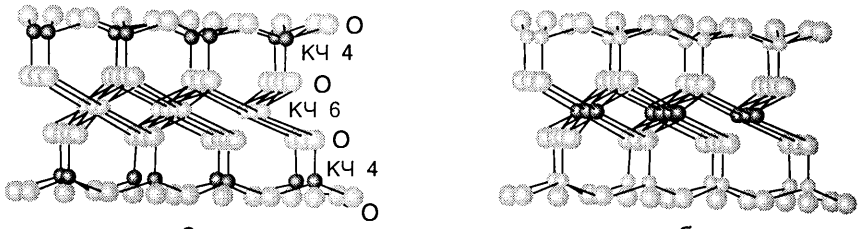
Алюмосиликаты другого большого класса сдержат слои из ионов Al^{3+} между силикатными слоями (рис. 10.28). Один из таких минералов — пирофиллит $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. При замене двух ионов Al^{3+} в октаэдрических позициях на три иона Mg^{2+} получается минерал тальк $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$. В тальке и пирофиллите повторяющиеся слои нейтральные, и поэтому тальк легко по ним скалывается. Из-за такой структуры все эти минералы оказываются скользкими на ощупь.

Слюда мусковит $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ имеет заряженные слои, поскольку один Al(III) замещает Si(IV) в структуре пирофиллита. Отрицательный заряд компенсируется ионом K^+, который находится между повторяющимися слоями. Из-за электростатического взаимодействия мусковит не такой мягкий,



а *б*

Рис. 10.27. Сетка тетраэдров SiO_4 с атомами O над каждым атомом Si, вид сверху (*а*); вид сбоку на сетку, где слои Si/O соединены с сеткой октаэдров MO_6 (*б*). Это структура минерала хризотила, где M = Mg. Когда M означает Al^{3+} и каждый атом внизу замещен группой OH, эта структура соответствует минералу каолиниту, глине 1 : 1.



а *б*

Рис. 10.28. Структура минерала мусковит (слюда, относящаяся к глинам 2 : 1) $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, в которой ионы K^+ находятся между заряженными слоями (положение катионов, способных к обмену), Si^{4+} занимает позиции с координационным числом 4, а Al^{3+} — с координационным числом 6 (*а*); в тальке Mg^{2+} занимает места с октаэдрической координацией, а нижние атомы O замещаются группами OH (*б*).

как тальк, но легко скалывается на пластины. Более высокий заряд слоев и двухзарядные катионы между ними приводят к большей прочности.

Хрупкие слоистые алюмосиликаты — это, в первую очередь, глины и некоторые другие часто встречающиеся минералы.

б) Каркасные алюмосиликаты

Существует много минералов, имеющих трехмерный алюмосиликатный каркас. Например, к этому классу принадлежат **полевые шпаты**, которые являются основными породообразующими минералами и входят в состав гранита. Алюмосиликатный каркас полевого шпата построен из соединенных всеми вершинами тетраэдров SiO_4 или AlO_4. Пустоты в такой трехмерной сетке занимают ионы типа K^+ и Ba^{2+}. В качестве двух примеров можно привести полевые шпаты ортоклаз $KAlSi_3O_8$ и альбит $NaAlSi_3O_8$.

Твердые каркасные алюмосиликаты являются распространенными породообразующими минералами.

в) Молекулярные сита

Молекулярные сита — это кристаллические алюмосиликаты, имеющие открытые структуры с отверстиями молекулярных размеров. Эти соединения представляют собой триумф химии твердого тела: изучение их свойств и определение структуры, разработка нетривиальных путей синтеза позволили найти им широкое практическое применение.

Название «молекулярные сита» связано с тем, что эти материалы адсорбируют только молекулы, размер которых меньше размера отверстий, и, следовательно, они могут быть использованы для разделения молекул различных размеров. Подкласс молекулярных сит — **цеолиты**[1)] имеют алюмосиликатный каркас с катионами (обычно элементов 1-й и 2-й групп), которые заключены

[1)] Название цеолит произошло от греческих слов «кипящий камень». Геологи заметили, что при помещении некоторых камней в пламя газовой горелки кажется, что они кипят.

Таблица 10.10. Использование цеолитов

Функция	*Применение*
Ионный обмен	В моющих средствах для уменьшения жесткости воды
Адсорбция молекул	Избирательное разделение газов Промышленные процессы, газовая хроматография, лабораторные эксперименты
Твердые кислоты	Селективный крекинг углеводородов с большими молекулярными массами при производстве топлива и нефтехимических полупродуктов
	Стереохимически избирательное алкилирование и изомеризация ароматических углеводородов при производстве бензина и полупродуктов для полимеров

внутри туннелей или полостей. Помимо свойств молекулярных сит, цеолиты могут обмениваться катионами с окружающим раствором.

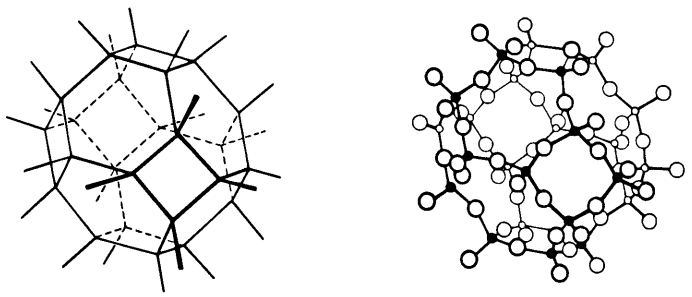
Полости определяются кристаллической структурой, поэтому они очень регулярны и имеют строго определенный размер. Вследствие этого молекулярные сита захватывают молекулы более избирательно, чем адсорбенты с высокой площадью поверхности, например силикагель и активированный уголь, где молекулы попадают в нерегулярные полости между маленькими частицами. Цеолиты также используются в качестве гетерогенных катализаторов для получения соединений определенного строения. Например, молекулярное сито ZSM-5 используется для синтеза 1,2-диметилбензола (*о*-ксилола), служащего для повышения октанового числа бензина. Другие ксилолы при этом не образуются, так как каталитический процесс контролируется размерами и формой полостей и туннелей. Различные примеры применения цеолитов приведены в табл. 10.10 и обсуждаются в гл. 17.

Помимо большого числа природных цеолитов существуют также синтетические, они обладают порами определенных размеров и соответственно с определенными свойствами. Такие цеолиты иногда получают при атмосферном давлении, но чаще в автоклавах высокого давления. Их открытая структура образуется вокруг гидратированных катионов или больших катионов типа иона NR_4^+, введенных в реакционную смесь. Например, синтез можно провести, нагревая в автоклаве до 100 — 200°C коллоидный кремнезем с водным раствором гидроксида тетрапропиламмония. Микрокристаллический продукт состава $\{[N(C_3H_7)_4]OH\}(SiO_2)_{48}$ превращается в цеолит после выжигания C, H и N четвертичного аммониевого катиона при 500°C на воздухе. Алюмосиликатные цеолиты получаются при добавлении в начальную смесь окиси алюминия с большой площадью поверхности.

Был получен широкий ряд цеолитов с различными полостями и размерами входных отверстий (табл. 10.11). Их структура основана на тетраэдрических фрагментах MO_4, которыми в подавляющем большинстве случаев являются SiO_4 и AlO_4. Поскольку структуры состоят из множества таких тетраэдров,

Таблица 10.11. Состав и свойства некоторых молекулярных сит

Молекулярное сито	*Состав*	*Диаметр входного отверстия, Å*	*Химические свойства*
A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot xH_2O$	4	Адсорбирует малые молекулы; ионообменник, гидрофильный.
X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot xH_2O$	8	Адсорбирует молекулы средних размеров; ионообменник, гидрофильный.
Шабазит	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot xH_2O$	4–5	Адсорбирует малые молекулы; ионообменник, гидрофильный.
ZSM-5	$Na[(AlO_2)_3(SiO_2)]\cdot xH_2O$	5,5	Умеренно гидрофильный.
ALPO-5	$AlPO_4\cdot xH_2O$	8	Умеренно гидрофобный.
Силикалит	SiO_2	6	Гидрофобный.



а *б*

Рис. 10.29. Изображение каркаса, имеющего форму усеченного октаэдра (усечение перпендикулярно осям четвертого порядка) (*а*); расположение атомов Si и O в этом каркасе (*б*). Следует отметить, что атомы Si расположены в каждой вершине усеченного октаэдра, а атомы O — на каждом ребре.

зачастую полиэдры не изображают, чтобы подчеркнуть положения атомов Si и Al. В этих схемах атомы Si и Al находятся на пересечении четырех отрезков, а мостиковые атомы O — на отрезках (рис. 10.29). Такое изображение каркаса позволяет лучше представить форму полостей и каналов в цеолите[1)].

Большой и важный класс образуют цеолиты, имеющие содалитовые полости. Эти полости имеют форму усеченных октаэдров (рис. 10.30), полученных удалением всех вершин октаэдра. Такое преобразование приводит к возникновению квадратных граней на месте вершин и шестиугольных граней вместо

[1)] Сочетание рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si и ^{27}Al в твердой фазе и электронной микроскопии высокого разрешения совершили революцию в исследовании структуры цеолитов и других алюмосиликатов. Интересный обзор дан в [*Thomas J. M. Catlow C. R. A.*, Prog. Inorg. Chem., **35**, 1 (1987)].

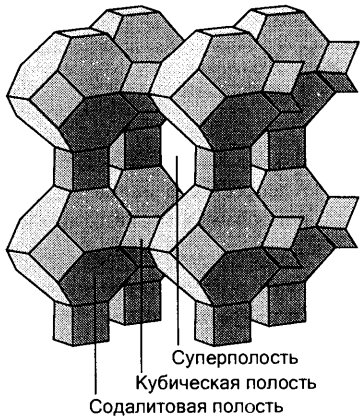


Рис. 10.30. Изображение каркаса цеолита типа A. Обратите внимание на содалитовые полости (усеченные октаэдры), маленькие кубические полости и центральную суперполость.

треугольных у октаэдра. Материал, известный как «цеолит типа A», построен из таких содалитовых фрагментов, связанных кислородными мостиками между квадратными гранями. Содалитовые фрагменты образуют кубическую структуру с большими центральными полостями, называемыми α-полости. Эти α-полости разделены входными отверстиями с диаметром 4,20 Å. Таким образом, вода или другие маленькие молекулы могут проникать в полости и диффундировать через эти отверстия. С другой стороны, они слишком малы, чтобы пропустить молекулы, у которых вандерваальсовы радиусы больше 4,20 Å.

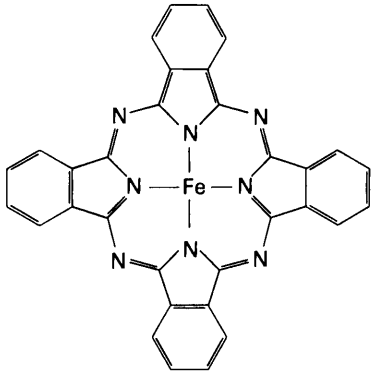
Пример 10.10. ***Анализ структуры содалитовой полости.***

Определите положение осей четвертого и третьего порядка в усеченном октаэдре, используемом для описания содалитовой полости.

Ответ. По одной оси четвертого порядка проходит через каждые две противоположные квадратные грани. Это дает в общей сложности три оси четвертого порядка. Четыре оси третьего порядка проходят через противоположные шестиугольные грани.

Вопрос 10.10. Сколько атомов Si и Al находится в одном содалитовом фрагменте?

Заряд алюмосиликатного каркаса нейтрализуется катионами, расположенными внутри полостей. В цеолите типа A присутствует ион Na^+, его формула $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\cdot xH_2O$. За счет ионного обмена в водном растворе возможно внедрение многих других ионов, включая ионы d-металлов и NH_4^+. Цеолиты используют для смягчения воды и в качестве составной части моющих средств, поскольку удаляют двух- и трехзарядные ионы, понижающие эффективность поверхностно-активных веществ. Цеолиты в большой степени заменили полифосфаты, поскольку последние являются питательной средой для растений и, попадая в природные воды, стимулируют рост водорослей.



45

Свойства цеолитов определяются не только размерами полостей и входных отверстий, но и полярностью, в соответствии с которой они проявляют сродство к полярными или неполярным молекулам (табл. 10.11). Алюмосиликатные цеолиты, которые всегда содержат ионы, компенсирующие заряд, хорошо взаимодействуют с полярными молекулами типа H_2O и NH_3,. С другой стороны, практически чисто силикатные молекулярные сита, не несущие электрического заряда, неполярны и, следовательно, умеренно гидрофобны. Другая группа гидрофобных цеолитов содержит алюмофосфатный каркас, так как фрагмент $AlPO_4$ изоэлектронен Si_2O_4, и соответственно такой каркас также незаряжен.

Одним из интересных аспектов химии цеолитов является возможность синтеза больших молекул из маленьких внутри пустот цеолита. Результат напоминает «корабль в бутылке», когда получившаяся молекула настолько велика, что не может выйти наружу. Например, ион Na^+ в цеолите типа Y можно посредством ионного обмена заменить на Fe^{2+}. Получившийся Fe^{2+}-Y-цеолит нагревают с фталонитрилом, последний диффундирует в цеолит и взаимодействует с Fe^{2+}с образованием фталоцианина железа (**45**), который остается внутри полости.

Алюмосиликатные цеолиты имеют большие открытые полости и каналы, что обусловливает их применение в качестве ионообменников и молекулярных адсорбентов.

10.15. Силициды

Кремний, как и его соседи бор и углерод, образует широкий круг бинарных соединений с металлами. Некоторые из этих **силицидов** содержат изолированные атомы Si. Так, структуру ферросилиция Fe_3Si, который играет важную роль в производстве стали, можно представить как кубическую гранецентрированную структуру из атомов Fe, часть которых замещена атомами Si. Соединения типа K_4Si_4 содержат изолированные тетраэдрические кластерные анионы $[Si_4]^{4-}$, изоэлектронные P_4. Многие f-металлы образуют силициды с общей формулой MSi_2, в которых присутствуют гексагональные слои, напоминающие структуру AlB_2, показанную на рис. 10.7.

Бинарные соединения металл—кремний (силициды) могут содержать изолированные атомы Si, тетраэдрические частицы Si_4 или гексагональные сетки из атомов кремния.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Stephens A. H. H., Green M. L. H., «Organometallic complexes of fullerenes». Adv. Inorg. Chem., **44**, 1–43 (1997).

Группа углерода

Обратите внимание на статьи об углероде, полупроводниках и кремнии в следующих двух изданиях:

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH, Weinheim, 1990 et seq.
Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1991 et seq.

Серия полезных обзоров по химии фуллеренов есть в журнале:

Acc. Chem. Res., **25**, 98 et seq. (1992).

Химия водных растворов, силикатные минералы и алюмосиликаты

Newman A. C. D., Chemistry of clays and clay minerals. Wiley, New York, 1987.
Stumm W., Morgan J. J., Aquatic chemistry. Wiley, New York, 1996.
Weaver C. E., Pollard L. D., The chemistry of clay minerals. Elsevier, Amsterdam, 1993.
Dyer A., An introduction to zeolite molecular sieves. Wiley, Chichester, 1988.

Группы бора и углерода

Spencer J. T., «Boron hydrides». In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 1, Wiley, New York, 1994, pp. 338–56.
Electron deficient boron and carbon clusters, ed. Olah G. A., Williams K., Williams R. E. Wiley-Interscience, New York, 1991. Эта книга содержит ряд статей, охватывающих основные аспекты химии боранов и карборанов.
Housecroft C., Boranes and metalloboranes: structure, bonding, and reactivity. Ellis Horwood, Chichester; Halsted Press, New York, 1990.
Fehlner T. P., «The metallic face of boron». Adv. Inorg. Chem., **35**, 199 (1990).

УПРАЖНЕНИЯ

10.1 По возможности не пользуясь справочными материалами, перечислите элементы групп 13/III и 14/IV и укажите: а) металлы и неметаллы; б) элементы, кристаллизующиеся в структуре алмаза; в) элементы, обладающие наибольшим сродством к кислороду.

10.2 Нарисуйте частицу B_{12}, являющуюся основным фрагментом структуры бора (выберите направление вдоль оси C_2).

10.3 Напишите уравнения химических реакций и укажите условия получения бора, кремния и германия из их оксидов. Какой из процессов наиболее энергетически выгоден? Объясните свой ответ.

10.4 а) Расположите следующие вещества в порядке увеличения силы кислот Льюиса: BF_3, BCl_3, SiF_4, $AlCl_3$. б) В соответствии с этим порядком укажите возможные реакции и напишите их уравнения:

1) $SiF_4N(CH_3)_3 + BF_3 \longrightarrow ?$
2) $BF_3N(CH_3)_3 + BCl_3 \longrightarrow ?$
3) $BH_3CO + BBr_3 \longrightarrow ?$

10.5 Используя в качестве исходных веществ BCl_3 и другие реагенты по вашему выбору, предложите способ синтеза $F_2B{-}C_2H_4{-}BF_2$ — кислоты Льюиса и хелатного агента.

10.6 Укажите координационные числа бора, углерода и кремния в их оксоанионах и приведите возможное объяснение наблюдаемых различий на основании структур Льюиса (с электронами в виде точек).

10.7 Как вы считаете, какой гидрид бора термически более устойчив: B_6H_{10} или B_6H_{12}? На основании каких закономерностей можно судить о термической устойчивости боранов?

10.8 а) Напишите уравнение химической реакции (с указанием состояния всех исходных веществ и продуктов) окисления воздухом пентаборана(9). б) Опишите возможные недостатки, кроме цены, использования пентаборана в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания.

10.9 а) На основании формулы укажите, к какому классу (*клозо*, *нидо* или *арахно*) относится $B_{10}H_{14}$. б) Используя правила Уэйда, определите число скелетных электронных пар для декаборана(14). в) Проверьте детальным подсчетом валентных электронов, что число скелетных валентных электронов $B_{10}H_{14}$ совпадает с ответом в задании (б).

10.10 Исходя из $B_{10}H_{14}$ и других реагентов по вашему выбору, приведите уравнения реакций синтеза $[Fe(\textit{нидо}\text{-}B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$ и изобразите его структуру.

10.11 а) В чем сходства и различия в структуре слоистого BN и графита? б) Сравните их реакционную способность по отношению к Na и Br_2. в) Предложите объяснение этих различий в строении и реакционной способности.

10.12 Предложите путь синтеза боразинов, исходя из BCl_3 и других реагентов по вашему выбору: а) $Ph_3N_3B_3Cl_3$, б) $Me_3N_3B_3H_3$. Нарисуйте строение получаемых продуктов.

10.13 Нарисуйте структуры и назовите B_4H_{10}, B_5H_9 и 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$.

10.14 Расположите следующие гидриды бора в порядке возрастания силы кислот Брёнстеда и нарисуйте возможное строение депротонированной формы одного из них: B_2H_6, $B_{10}H_{14}$, B_5H_9.

10.15 а) Опишите закономерность в изменении ширины запрещенной зоны E_g для элементов от углерода (алмаз) до олова (серого) и для кубических BN, AlP и GaAs. б) Увеличивается или уменьшается электропроводность кремния при изменении температуры от 20°C до 40°C? в) Сформулируйте функциональную зависимость электропроводности от температуры для полупроводников. Электропроводность AlP или GaAs более чувствительна к изменению температуры?

10.16 По возможности без использования справочного материала, нарисуйте периодическую таблицу и укажите элементы, которые образуют ионные, металлоподобные и ковалентные карбиды.

10.17 Опишите получение, структуру и классифицируйте а) KC_8, б) CaC_2, в) K_3C_{60}.

10.18 Важное промышленное применение имеют аморфные и полукристаллические вещества, многие из которых образованы элементами группы 14/IV или их соединениями. Приведите четыре различных примера аморфных или частично кристаллических веществ, описанных в этой главе, и кратко перечислите их полезные свойства.

10.19 Наиболее легкие *p*-элементы часто отличаются по физическим и химическим свойствам от своих тяжелых аналогов по группе. Обсудите сходства и различия, сравнивая:
а) строение и электрические свойства 1) бора и алюминия, 2) углерода и кремния;
б) физические свойства и строение оксидов углерода и кремния;
в) кислотно-основные свойства по Льюису тетрагалогенидов углерода и кремния;
г) строение галогенидов бора и алюминия.

10.20 Напишите уравнения химических реакций K_2CO_3 с водным раствором HCl и Na_4SiO_4 с водным раствором кислоты.

10.21 Опишите в обших чертах строение иона $[SiO_3]_n^{2n-}$ в жадеите и каркаса из атомов кремния и алюминия в каолините.

10.22 а) Определите число мостиковых атомов O в каркасе одной содалитовой полости. б) Опишите полиэдр (большую полость) в центре структуры цеолита A (рис. 10.30).

10.23 Опишите физические свойства пирофиллита и слюды мусковита и объясните, как эти свойства связаны с составом и строением указанных родственных алюмосиликатов.

ЗАДАНИЯ

10.1 Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{11}B является прекрасным методом определения структуры соединений бора. При отсутствии спин-спинового взаимодействия $^{11}B—^{11}B$ возможно определить число присоединенных атомов водорода по мультиплетности резонансного сигнала: BH дает дублет, BH_2 — триплет, а BH_3 — квартет. Кроме того, атом B в закрытой части *нидо-* и *арахно*-кластеров обычно сильнее экранирован, чем на открытой грани. Считая, что спин-спиновые взаимодействия B—B и B—H—B отсутствуют, предскажите общий вид спектра ЯМР ^{11}B для а) BH_3CO, б) $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, в) B_4H_{10}.

10.2 Найдите некорректные утверждения в следующем описании химии элементов группы 13/III, исправьте их и объясните, какие принципы, правила и закономерности вы использовали. а) Все элементы группы 13/III — неметаллы. б) Увеличение химической жесткости вниз по группе иллюстрируется бóльшим сродством к кислороду и фтору более тяжелых элементов. в) Сила кислот Льюиса увеличивается для BX_3 от X = F к Br, и это можно объяснить усилением π-связи Br — B. г) Число скелетных электронов для *арахно*-боранов рассчитывается по формуле $2(n+3)$, и они являются более устойчивыми, чем *нидо*-бораны. д) В ряду *нидо*-боранов протолитическая кислотность возрастает с увеличением размера. е) Слоистый нитрид бора имеет структуру, подобную графиту, и, так как у него маленькая разница в энергии ВЗМО и НСМО, он является хорошим проводником электрического тока.

10.3 Исправьте неточности в следующем описании химии элементов группы 14/IV. а) Ни один элемент этой группы не является металлом. б) При очень высоком давлении алмаз является термодинамически устойчивой фазой углерода. в) И CO_2, и CS_2 являются слабыми кислотами Льюиса, и их жесткость увеличивается от CO_2 к CS_2. г) Цеолиты — слоистые материалы, состоящие исключительно из алюмосиликатов. д) Реакция карбида кальция с водой приводит к образованию ацетилена, и этот продукт отражает присутствие сильного основания C_2^{2-} в карбиде кальция.

10.4 Ацетилхолин $[(CH_3)_3N(CH_2)_2OC(O)CH_3]^+$ является важнейшим химическим передатчиком нервного возбуждения, поэтому вызывают интерес физиологические свойства его нейтрального борного аналога $(CH_3)_2(BH_3)N(CH_2)_2OC(O)CH_3$. [*Spielvogel B. F., Ahmed F. U., McPhail A. T.*, Inorg. Chem., **25**, 4395 (1986).] Предложите метод синтеза этого аналога, исходя из $[(CH_3)_2HN(CH_2)_2OC(O)CH_3]^+$ и других реагентов по вашему выбору.

10.5 В промышленном производстве водорода используют две реакции: восстановление H_2O(г.) с помощью CO с образованием CO_2 и H_2 и аналогичную реакцию воды с метаном. Обе реакции проходят в газовой фазе при повышенной температуре с участием катализатора. а) Используя надежный источник термодинамических данных[1], определите $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ на моль H_2 для каждой из этих реакций, считая давление газообразных реагентов равным 1 бар. б) Являются ли эти реакции термодинамически вероятными при указанных условиях? в) На основании качественного анализа и из термодинамических данных определите, более или менее термодинамически вероятны будут эти реакции: 1) при более высокой температуре; 2) при более высоком общем давлении.

10.6 Используйте подходящие программы расширенного метода Хюккеля[2] для расчета волновых функций и энергетических уровней *клозо*-$[B_6H_6]^{2-}$. По этим данным постройте диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей, включающую орбитали, в основном участвующие в BB-связях, схематически изобразите форму этих орбиталей. Как эти орбитали качественно согласуются с описанием данного аниона в разд. 10.3? Четко ли отличается BH- и BB-связывание в волновых функциях расширенного метода Хюккеля?

10.7 Слоистый силикат состава $CaAl_2Si_2O_8$ содержит двойные алюмосиликатные слои, в которых и Si, и Al занимают позиции с КЧ 4. Нарисуйте схематически вид сбоку возможной структуры двойного слоя, включающего только связанные вершинами фрагменты SiO_4 и AlO_4. Обсудите наиболее вероятные позиции Ca^{2+} по отношению к двойным алюмосиликатным слоям.

---

[1] *Wagman D. D. et al.* The NBS tables of thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Supplement 2, 1982. (Можно также рекомендовать [*Равдель А. А., Пономарева А. М.* Краткий справочник физико-химических величин. — С.-П.: Химия, 1999]. — *Прим. ред.*)

[2] Подходящие программы включают: QCMP 001 from Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Dept., Indiana University, Bloomington, IN; CACAO by C. Meali and D. M. Proserpio, J. Chem. Educ., **67**, 3399 (1990); PLOT3D, Bertrand J. A., Johnson M. R., School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.

11 ГРУППЫ АЗОТА И КИСЛОРОДА

14	15	16	17
C	**N**	**O**	F
Si	**P**	**S**	Cl
Ge	**As**	**Se**	Br
Sn	**Sb**	**Te**	I
Pb	**Bi**	**Po**	At
IV	**V**	**VI**	VII

Как и в других группах p-блока, первые элементы групп 15/V и 16/VI — азот и кислород — значительно отличаются от своих аналогов по группе. Их координационные числа в соединениях обычно ниже, и только они существуют при нормальных условиях в виде двухатомных молекул. Химические свойства азота, фосфора и серы достаточно сложны, так как для этих элементов характерно большое разнообразие степеней окисления. Более того, на их реакции оказывает сильное влияние кинетический фактор. Для более глубокого понимания химических свойств элементов необходимо изучение строения основных частиц, соответствующих разным степеням окисления, и общих термодинамических закономерностей их окислительно-восстановительных реакций.

Группы азота и кислорода, группы 15/V и 16/VI в периодической системе, включают некоторые элементы, наиболее важные с точки зрения геологии, жизнедеятельности и промышленности. Однако наиболее тяжелые элементы этих групп значительно менее распространены, чем легкие, так как они находятся на границе стабильности ядер. Действительно, элемент группы 15/V висмут ($Z = 83$) является самым тяжелым элементом, имеющим стабильные изотопы. Наиболее распространенный изотоп его более тяжелого соседа — элемента группы 16/VI полония — $^{210}_{84}$Po является радиоактивным с периодом полураспада 138 дней (α-распад).

ЭЛЕМЕНТЫ

Все члены этих двух групп, кроме азота и кислорода, при нормальных условиях являются твердыми веществами (табл. 11.1), причем их металлические свойства, как правило, усиливаются сверху вниз по группам. Однако эта закономерность не всегда монотонна; так, электропроводность более тяжелых элементов уменьшается от мышьяка к висмуту (рис. 11.1). Обычная закономерность (увеличение вниз по группе) связана со сближением уровней энергии атомных орбиталей у более тяжелых элементов и, следовательно, уменьшением энергетического интервала между валентной зоной и зоной проводимости.

Таблица 11.1. Свойства элементов групп азота и кислорода

	$\Delta_{ион}H$, кДж/моль	$\chi_П$	Радиус $r_{ков}$, Å	Радиус $r_{ион}$, Å	Внешний вид и свойства	Обычные степени окисления[а]
Группа 15/V						
N	1410	3,04	0,75		Газ, т. кип. = −196°C	**−3**, 0, +1, +**3**, +**5**
P	1020	2,06	1,10		Твердое вещество, полиморфное	−3, +3, +**5**
As	953	2,18	1,22		Темное твердое вещество	+**3**, +**5**
Sb	840	2,05	1,43		Хрупкое твердое вещество с металлическим блеском	+**3**, +**5**
Bi	710	2,02	1,52		Хрупкое твердое вещество с металлическим блеском	+**3**, +5
Группа 16/VI						
O	1320	3,44	0,73	1,24[б]	Парамагнитный газ, т. кип. = −183°C	−**2**, −1, 0
S	1005	2,44	1,02	1,70[б]	Желтое твердое вещество, полиморфное	−**2**, 0, +4, +**6**
Se	947	2,55	1,17	1,84[б]	Твердое вещество, полиморфное	−2, +4, +**6**
Te	875	2,10	1,35	2,07[б]	Хрупкое серебристое твердое вещество	−2, +4, +**6**
Po					Твердое вещество, все изотопы радиоактивны	−2, +2, +4, +6

[а] Наиболее распространенные степени окисления выделены жирным шрифтом.
[б] Для степени окисления −2.
Энтальпия ионизации из [*Wagman D. D. et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Supplement 2 (1982)]; электроотрицательность из [*Allred A. L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 215 (1961)]; ковалентные радиусы из [*Allen L. C., Huheey J. E.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1523 (1980)]; ионные радиусы из [*Shannon R.D.*, Acta Crystallogr., **A32**, 1751 (1976)].

Противоположное направление в изменении электропроводности наводит на мысль о том, что связь в твердой фазе имеет явный молекулярный характер. Действительно, в твердой фазе атомы мышьяка, сурьмы и висмута имеют трех ближайших соседей и еще три атома находятся на значительно большем расстоянии, что свидетельствует о зарождении локализованных ковалентных связей.

Помимо различия в физических свойствах азот и кислород сильно отличаются от других членов групп и по химическим свойствам. Прежде всего они относятся к числу самых электроотрицательных элементов периодической системы и значительно более электроотрицательны, чем их соседи по группе. Кислород никогда не проявляет максимальной степени окисления +6, характерной для его группы. Несколько менее электроотрицательный азот прояв-

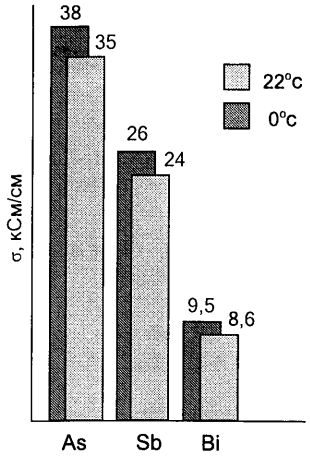


Рис. 11.1. Электропроводность тяжелых элементов группы 15/V и ее изменение в зависимости от температуры.

ляет максимальную для группы степень окисления +5, но в существенно более жестких условиях окисления, чем его аналоги. На характер химических свойств влияют также малые радиусы атомов N и O и отсутствие доступных d-орбиталей. Таким образом, азот и кислород редко имеют координационные числа больше 4 в простых молекулярных соединениях, тогда как координационные числа их более тяжелых аналогов часто бывают 5 и 6, например PCl_5, AsF_6^-, SeF_6. Однако и эта закономерность при переходе вниз по группе осложнена эффектом инертной пары (введение к разд. 9.15), поэтому для наиболее тяжелого элемента группы 15/V — висмута для достижения высшей степени окисления необходим очень сильный окислитель и в большинстве своих соединений он имеет степень окисления +3.

Кислород является наиболее электроотрицательным элементом в группах 15/V и 16/VI. Только азот и кислород являются газами. Наиболее тяжелые элементы этих групп — висмут и теллур; висмут относится к металлам, а теллур — полупроводник, внешне похожий на металл.

ГРУППА АЗОТА

Элементы группы азота иногда все вместе называют **пниктиды,** однако это название широко не используется и официально не принято.

11.1. Распространенность элементов и получение простых веществ

Из-за большого различия в химических и физических свойствах элементов групп азота и кислорода методы их получения из природных источников также значительно различаются.

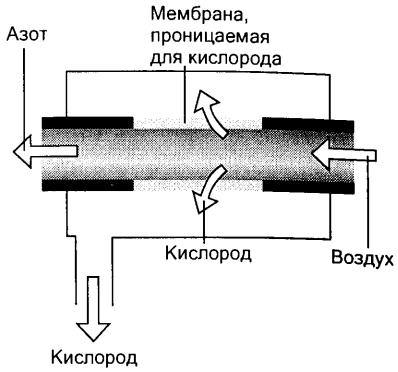


Рис. 11.2. Схематическое изображение устройства для мембранного разделения азота и кислорода.

а) Азот

Поскольку молекулярный азот (диазот) является основной составной частью воздуха, он легко доступен и его получают в больших масштабах фракционной перегонкой жидкого воздуха. Хотя цена N_2 невелика, уровень его использования стимулирует поиск менее дорогих процессов, чем сжижение и дистилляция. В лабораторной практике для разделения азота и кислорода при комнатной температуре используют мембраны, более проницаемые для кислорода, чем для азота (рис. 11.2). В настоящее время активно проводятся исследования по поиску мембран, пригодных для широкомасштабного промышленного применения.

Основной областью нехимического применения газообразного азота является его использование в качестве инертной атмосферы при производстве металлов, переработке нефти и хранении продуктов питания. С его помощью создают инертную атмосферу и в лабораторной практике, а жидкий азот (т. кип. = −196°C, 77 K) является хорошим охлаждающим агентом и в лаборатории, и в промышленности. Для использования в промышленности и сельском хозяйстве азот сначала превращают в аммиак в процессе Габера, который

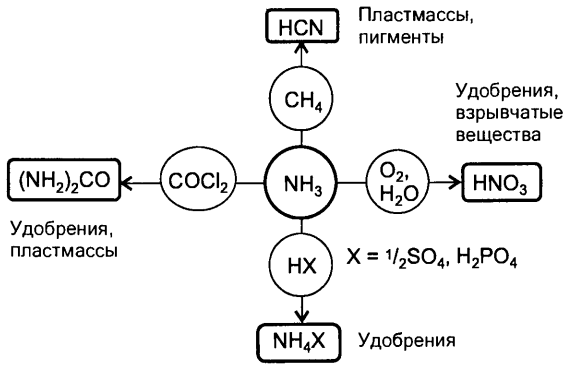


Схема 11.1. Использование аммиака.

описан ниже. Связанный таким способом азот в дальнейшем может быть превращен в самые разнообразные соединения (схема 11.1), часть из этих реакций рассмотрена в данной главе.

Азот получают дистилляцией жидкого воздуха и используют в качестве инертного газа и для производства аммиака.

б) Фосфор

Фосфор (вместе с азотом и калием) является одним из основных элементов, необходимых для жизнедеятельности растений. Однако из-за малой растворимости многих фосфатов почвы часто бедны фосфором, поэтому гидрофосфаты являются важной составной частью сбалансированных удобрений[1]. Приблизительно 85% производимой фосфорной кислоты идет на получение удобрений.

Основным сырьем для производства фосфора и фосфорной кислоты является фосфорит — нерастворимые измельченные и спрессованные останки древних организмов, который состоит в основном из минералов фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$ и гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$. Фосфорная кислота может быть получена по реакции между фосфоритом и концентрированной серной кислотой (кислотно-основное взаимодействие):

$$Ca_5(PO_4)_3F(\text{тв.}) + 5H_2SO_4(\text{ж.}) \longrightarrow 3H_3PO_4(\text{ж.}) + 5CaSO_4(\text{тв.}) + HF(aq)$$

Возможное загрязнение фтористым водородом, образующимся из входящего в состав руды фторида, предотвращается взаимодействием с силикатами, которые дают менее реакционноспособный комплексный ион $[SiF_6]^{2-}$.

Продукт обработки фосфатных руд кислотой содержит примеси ионов *d*-металлов, которые трудно удалить полностью, поэтому использование такой кислоты в значительной мере ограничено производством удобрений и обработкой металлов. Разработаны методы ионообменной очистки от загрязняющих ионов. Бóльшую часть чистой фосфорной кислоты и других фосфорных соединений все еще получают из элементарного фосфора, так как его можно очистить путем сублимации. Исходным веществом для производства фосфора является фосфат кальция, полученный обжигом фосфатной руды, который затем восстанавливают углеродом в электродуговых печах. (Этот процесс — еще один пример высокотемпературного восстановления углеродом элементов, обладающих высоким сродством к кислороду, разд. 6.1.) Для образования шлака в виде силиката кальция добавляется оксид кремния (песок):

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1500^\circ C} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

При таких высоких температурах шлак расплавлен, поэтому его легко удалить из печи. Сам фосфор испаряется и конденсируется в твердое вещество, которое хранят под водой для предотвращения его взаимодействия с воздухом. Бóльшую часть фосфора, полученного таким путем, сжигают для получения P_4O_{10}, который при гидролизе дает чистую фосфорную кислоту.

[1] Пригодность растворимых фосфатов в качестве питательных веществ зависит от кислотности почв (pH), так как средние фосфаты растворяются намного хуже, чем гидро- и дигидрофосфаты.

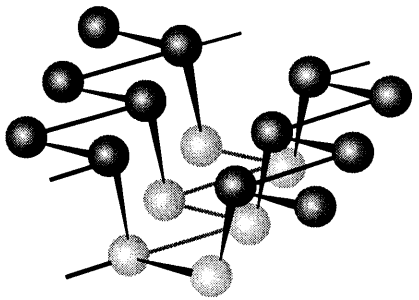
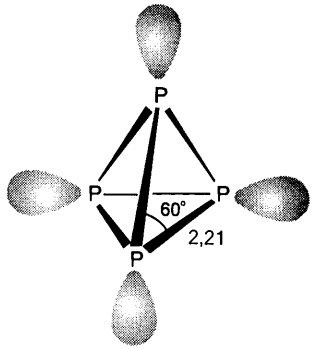


Рис. 11.3. Два гофрированных слоя черного фосфора. Следует отметить тригонально-пирамидальную координацию атомов. Темные атомы расположены ближе к наблюдателю, а более светлые — дальше.



1 P_4 (T_d)

Твердые элементы группы 15/V (как и группы 16/VI) существуют в нескольких аллотропных формах[1]. *Белый фосфор*, например, является твердым веществом, состоящим из тетраэдрических молекул P_4 (**1**). Несмотря на малый угол PPP, молекулы сохраняются в парах приблизительно до 800°C, но выше этой температуры становится заметной равновесная концентрация аллотропной формы P_2. Как и N_2, молекула P_2 имеет формально тройную связь и короткое расстояние между атомами. При нормальных условиях белый фосфор термодинамически менее устойчив, чем другие твердые фазы. Однако в отличие от обычной практики выбора наиболее устойчивой фазы (самая низкая энергия Гиббса) в качестве стандарта для термодинамических расчетов выбран белый фосфор, потому что он более доступен и лучше изучен, чем другие формы.

Красный фосфор может быть получен нагреванием белого фосфора в течение нескольких дней при температуре 300°C в инертной атмосфере. Обычно он получается в виде аморфной твердой фазы; может быть также получена и кристаллическая форма, имеющая очень сложную структуру в виде трехмерной сетки. В отличие от белого красный фосфор не возгорается самопроизвольно на воздухе. Нагревание при высоком давлении приводит к образованию ряда фаз *черного фосфора*. Одна из таких фаз содержит гофрированные слои, состоящие из пирамид трехкоординированных атомов фосфора (рис. 11.3).

[1] Термин *аллотропия* означает существование одного и того же элемента в различных молекулярных формах; так, озон и молекулярный кислород — аллотропные формы кислорода. Слово *полиморфный* означает разные кристаллические формы одного и того же вещества (элемента или соединения). Например, твердый фосфор существует в нескольких полиморфных модификациях (в их числе белый и черный фосфор). Обсуждение использования терминов см. в [*Sharma B.D.*, Chem. Educ., **64**, 404 (1987)].

Фосфор получают из фторапатита и гидроксиапатита путем восстановления углеродом в электрической дуге. Образующийся белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую структуру, построенную из частиц P_4. Обработка апатита серной кислотой приводит к образованию фосфорной кислоты, которую перерабатывают в удобрения и другие химикаты.

в) Мышьяк, сурьма и висмут

Химически более мягкие элементы мышьяк, сурьма и висмут часто встречаются в сульфидных рудах. Мышьяк обычно присутствует в медных и свинцовых сульфидных рудах, и основное его количество получают из пыли в отходящих газах при выплавке меди и свинца. Растворимость арсенатов AsO_4^{3-} подобна растворимости фосфатов, поэтому следы этих ионов присутствуют в фосфатных породах. В соответствии с общей закономерностью для элементов p-блока степень окисления +3 становится предпочтительней при переходе от фосфора к висмуту. Такую закономерность можно проиллюстрировать отрицательным значением электродного потенциала полуреакции

$$H_3PO_4(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_3PO_3(aq) + H_2O(ж.) \qquad (E^\circ = -0{,}28\ В)$$

что позволяет использовать фосфит в качестве восстановителя. С другой стороны, Bi(V) легко восстанавливается до Bi(III) и является удобным окислителем:

$$«Bi^{5+}(aq)» + 2e^- \longrightarrow «Bi^{3+}(aq)» \qquad (E^\circ = +2\ В)$$

Частицы висмута в уравнении полуреакции указаны условно, так как их молекулярные структуры недостаточно изучены; поэтому столь значительный потенциал приводится лишь с одной значащей цифрой.

Мышьяк, сурьма и висмут существуют в нескольких аллотропных формах. Наиболее устойчивая модификация для всех трех элементов построена из гофрированных гексагональных сеток, в которых каждый атом имеет трех ближайших соседей. Эти сетки упакованы таким образом, чтобы у каждого атома было еще три более удаленных соседа из ближайшей сетки (рис. 11.4). В газообразном состоянии мышьяк напоминает фосфор, поскольку также состоит из

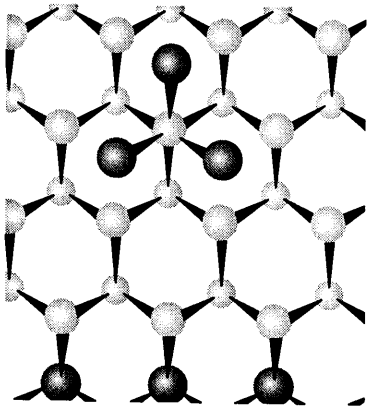


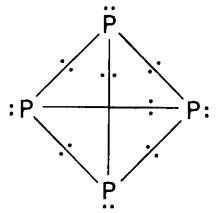
Рис. 11.4. Гофрированные сетки в структуре висмута. Каждый атом Bi имеет трех ближайших соседей; темные атомы — это следующие ближайшие три атома из соседнего слоя. Наиболее светлые атомы — самые удаленные от наблюдателя.

тетраэдрических молекул As_4. Висмут и α-формы мышьяка и сурьмы обладают металлическим блеском и относятся к тому небольшому классу веществ, которые, как и вода, расширяются при затвердевании. Электропроводность висмута не такая высокая, как для большинства металлов, и его структура нетипична для вещества с изотропными связями между атомами. Зонная структура висмута предполагает низкую плотность электронов и дырок в зоне проводимости, и его лучше классифицировать как полуметалл (разд. 3.14), чем как полупроводник или истинный металл.

При переходе от мышьяка к висмуту вниз по группе степень окисления +5 становится менее характерной по сравнению с +3, поэтому соединения висмута(V) — сильные окислители.

Пример 11.1. ***Анализ электронной структуры и химических свойств P_4.***
Нарисуйте структуру Льюиса для P_4 и обсудите его возможность выступать в качестве лиганда.

Ответ. Как показано на схеме внизу, в структуре Льюиса на каждом атоме P есть свободная пара электронов. Такое строение и относительно высокая электроотрицательность фосфора ($\chi_П = 2{,}06$) указывают на возможность P_4 быть донорным лигандом. Действительно, хотя и редко, P_4 образует комплексы.



Вопрос 11.1. Рассмотрите с точки зрения теории Льюиса строение фрагмента структуры висмута, показанной на рис. 11.4. Согласуется ли такая гофрированная структура с моделью ОЭПВО?

11.2. Активация азота

Азот входит в состав многих соединений, но сам по себе N_2 поразительно не реакционноспособен. Некоторые сильные восстановители могут при комнатной температуре разрушать связь N−N, передавая электроны молекуле N_2, но обычно для реакции необходимы экстремальные условия. Главный пример такой реакции — медленное взаимодействие металлического лития при комнатной температуре с образованием Li_3N. Аналогично при горении магния (диагональный сосед лития по периодической системе) на воздухе наряду с оксидом образуется и нитрид.

Низкая скорость реакций N_2 обусловлена несколькими факторами. Во-первых, это большая прочность связи N−N и, следовательно, высокая энергия активации, необходимая для ее разрушения. (Прочность этой связи также является причиной отсутствия аллотропных форм у азота.) Другой фактор — величина энергетического интервала между ВЗМО и НСМО в N_2, которая делает эту молекулу устойчивой к простым окислительно-восстановительным

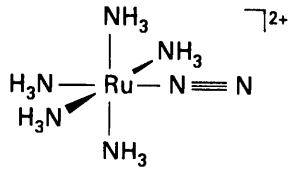
процессам с переносом электрона. Третьим фактором служит низкая поляризуемость N_2, которая не дает образовать достаточно полярные переходные комплексы, часто возникающие при электрофильных и нуклеофильных реакциях замещения.

Для экономики было бы очень важно иметь дешевые способы фиксации азота. Процесс Габера для производства аммиака (подробно обсуждается в разд. 17.7) заключается во взаимодействии N_2 и H_2 на железном катализаторе при высоких температуре и давлении. Хотя этот метод успешно используется во всем мире, он требует дорогостоящих заводов, обеспечивающих такие условия. В связи с этим продолжается поиск более экономичных альтернативных способов связывания азота.

При поиске более экономичных методов связывания атмосферного азота особое внимание уделяется исследованию механизмов фиксации азота бактериями при комнатной температуре. Основным процессом связывания азота в почве является превращение азота в NH_4^+ под действием фермента нитрогеназы, который присутствует в клубеньках на корнях бобовых растений. Идентификация этого металлофермента является темой серьезных исследований. В рамках этих исследований в 1965 г. были открыты комплексы металлов с N_2, и приблизительно в то же время была частично расшифрована структура нитрогеназы; оказалось, что активные центры содержат атомы Fe и Mo (гл. 19). Эти открытия давали достаточно оптимистические прогнозы о возможности создания гомогенного катализатора, в котором ион металла координирует N_2, что способствует дальнейшему восстановлению азота. Действительно, было получено много комплексов N_2. В некоторых случаях это происходит достаточно легко при пропускании азота через водный раствор комплекса:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}(aq) + N_2(г.) \longrightarrow [Ru(N_2)(NH_3)_5]^{2+}(aq) + H_2O(ж.)$$

Как и изоэлектронная молекула CO, молекула N_2, когда выступает в качестве лиганда, присоединяется своим «концом» (**2**). Связь N—N в комплексе Ru(II) лишь незначительно отличается от связи в свободной молекуле. Однако, когда N_2 координируется с металлическим центром, являющимся более сильным восстановителем, связь азот— азот значительно удлиняется за счет обратного переноса электронной плотности на π^*-орбиталь N_2. Пока в результате этих исследований новые катализаторы для восстановления N_2 не получены.



2 $[Ru(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$

Однако, поскольку существует возможность превращения связанного азота в NH_4^+-ион[1], вероятность появления таких катализаторов велика.

Азот — достаточно инертное вещество, однако бактерии могут восстанавливать его при комнатной температуре. Промышленный синтез аммиака (процесс Габера) требует высоких температуры и давления; аммиак является важной составной частью удобрений и промежуточным продуктом во многих химических производствах. Таким образом, не азот, а аммиак окисляют до оксоанионов (нитрата и нитрита).

11.3. Галогениды

Галогениды фосфора, мышьяка и сурьмы многочисленны и имеют важное значение в синтетической химии. Тригалогениды известны для всех элементов от фосфора до висмута. Пентафториды известны для всех элементов от фосфора до висмута, пентахлориды — от фосфора до сурьмы, а пентабромид — только для фосфора. Азот не имеет высших нейтральных бинарных галогенидов, однако достигает высшей степени окисления, характерной для данной группы, в ионе NF_4^+. Возможно, NF_5 не может образоваться из-за стерических факторов, так как атом азота слишком мал[2]. Трудность окисления Bi(III) до Bi(V) хлором или бромом является примером эффекта инертной пары. Пентафторид висмута BiF_5 существует, а пентахлорид и пентабромид — нет.

Из галогенов только фтор может образовывать соединения с висмутом (BiF_5) и азотом (NF_4^+) в высших степенях окисления (+5).

а) Галогениды азота

Наиболее обширный ряд галогенидов азота — это фториды, а NF_3 фактически является единственным бинарным галогенидом, для которого $\Delta_f G^\circ < 0$. Эта пирамидальная молекула не очень реакционноспособна. В отличие от NH_3 она не является основанием Льюиса, так как высокоэлектроотрицательные атомы F делают недоступной неподеленную электронную пару: полярность в аммиаке $^{\delta-}NH_3^{\delta+}$, а в трифториде азота $^{\delta+}NF_3^{\delta-}$. Трифторид азота можно превратить в ион NF_4^+, содержащий N(V), следующим образом:

$$NF_3 + 2F_2 + SbF_3 \longrightarrow [NF_4^+][SbF_6^-]$$

Трихлорид азота NCl_3 представляет собой термодинамически неустойчивую ($\Delta_f G > 0$), взрывчатую, летучую жидкость. В промышленности его получают электролизом раствора хлорида аммония, и получившийся продукт непосредственно используется для окислительного отбеливания муки. Получен также очень неустойчивый трибромид азота NBr_3, тогда как триодид известен только как чрезвычайно взрывчатый аммиакат $NI_3 \cdot NH_3$. Рентгенографическими

[1] *George T. A., Rose D. J., Chang Y., Chen Q., Zubieta J.*, Inorg. Chem., **34**, 1295 (1995).

[2] Возможность существования NF_5 была исследована экспериментально и теоретически. См. [*Christie K. O.*, J. Am. Chem. Soc., **114**, 9934 (1992)].

исследованиями было показано, что в отличие от NF_3 трииодид имеет полимерную структуру, состоящую из тетраэдров NI_4, связанных мостиками иода.

За исключением NF_3, тригалогениды азота неустойчивы, а трииодид азота — взрывчатое вещество.

б) Другие галогениды

Три- и пентагалогениды аналогов азота по группе широко используются в препаративной химии, а под их простыми эмпирическими формулами скрывается интересная и разнообразная стереохимия.

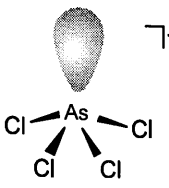
Тригалогениды по агрегатному состоянию меняются от газов и легколетучих жидкостей, как PF_3 (т. кип. $= -102°C$) и AsF_3 (т. кип. $= 63°C$), до твердых веществ, например BiI_3 (т. пл. $= 649°C$). Обычный способ получения этих соединений состоит в непосредственном взаимодействии простого вещества и галогена. Трифторид фосфора получают по реакции обмена между трихлоридом фосфора и фторидом цинка:

$$2PCl_3(ж.) + 3ZnF_2(тв.) \longrightarrow PF_3(г.) + 3ZnCl_2(тв.)$$

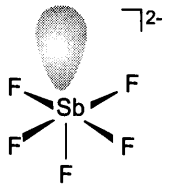
Трихлориды PCl_3, $AsCl_3$ и $SbCl_3$ служат полезными исходными веществами для получения различных алкил-, арил-, алкокси- и аминопроизводных, поскольку они склонны к реакциям протолиза и обмена:

$$ECl_3 + 3EtOH \longrightarrow E(OEt)_3 + 3HCl \quad (E = P, As, Sb)$$
$$ECl_3 + 6Me_2NH \longrightarrow E(NMe_2)_3 + 3[Me_2NH_2]Cl \quad (E = P, As, Sb)$$

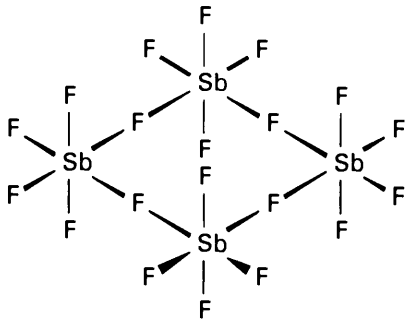
Трифторид фосфора PF_3 является интересным лигандом, так как в некотором роде подобен CO. Как и эта молекула, PF_3 — слабый σ-донор, но сильный π-акцептор, поэтому существующие комплексы трифторида фосфора являются аналогами карбонилов, например $Ni(PF_3)_4$ и $Ni(CO)_4$. π-Акцепторный характер приписывают разрыхляющей орбитали (НСМО), в которую основной вклад вносят p-орбитали фосфора. Тригалогениды также действуют как умеренные кислоты Льюиса по отношению к таким основаниям, как триалкиламины и галогениды. Выделено много галогенидных комплексов типа простых моноядерных ионов $AsCl_4^-$ (**3**) и SbF_5^{2-} (**4**). Известны также более сложные биядерные и



3 $AsCl_4^-$



4 SbF_5^{2-} (C_{4v})



5 $(SbF_5)_4$

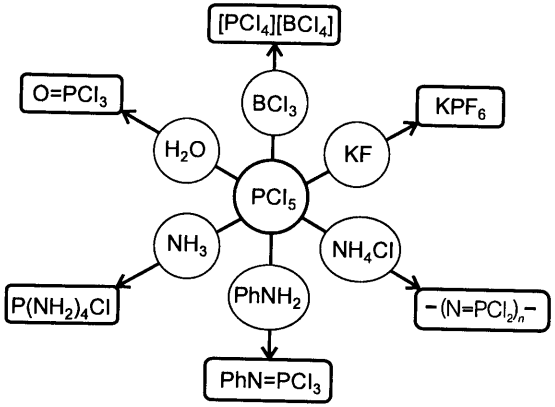


Схема 11.2. Применение PCl_5 в химическом синтезе.

полиядерные анионы с галогенидными мостиками, например полимерные цепи $([BiBr_3]^{2-})_n$, в которых Bi(I) окружен искаженным октаэдром из атомов брома.

По агрегатному состоянию пентагалогениды изменяются от летучих веществ типа PF_5 (т. кип. $= -85°C$) и AsF_5 (т. кип. $= -53°C$) до твердых соединений, как PCl_5 (т. субл. $= 162°C$) и BiF_5 (т. пл $= 154°C$). В газовой фазе молекулы имеют строение тригональной бипирамиды (координационное число 5). В отличие от летучих PF_5 и AsF_5 SbF_5 представляет собой очень вязкую жидкость, в которой молекулы ассоциированы за счет мостиковых атомов F. В твердом SbF_5 за счет таких мостиков образуется циклический тетрамер (**5**), что отражает склонность Sb(V) достигать координационного числа 6. Подобное явление наблюдается и для PCl_5, который в твердой фазе существует как $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. В этом случае энергия переноса иона Cl^- от одной молекулы к другой компенсируется ионным вкладом в энтальпию кристаллической решетки. Пентафториды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута — сильные кислоты Льюиса. Как уже было отмечено в разд. 5.9, SbF_5 — очень сильная кислота Льюиса, намного более сильная, чем, например, галогениды алюминия.

Пентагалогениды фосфора и сурьмы часто используют в химическом синтезе. Некоторые характерные реакции пентахлорида фосфора PCl_5, используемого в качестве исходного вещества в лабораторной практике и в промышленности, приведены на схеме 11.2. Отметим, например, что реакции с кислотами Льюиса приводят к образованию PCl_4^+, а с простыми основаниями Льюиса типа F^- — к шестикоординационному комплексу PF_6^-; соединения, содержащие группу NH_2, дают продукты со связью P—N, а взаимодействие PCl_5 с H_2O или P_4O_{10} приводит к образованию $O{=}PCl_3$.

Галогениды азота обладают ограниченной устойчивостью, тогда как его более тяжелые аналоги по группе образуют обширный круг таких соединений с типичными формулами EX_3 и EX_5. Три- и пентагалогениды являются полезными исходными веществами при синтезе различных производных по реакции обмена с замещением галогенида.

11.4. Оксиды и окислительно-восстановительные реакции в водных растворах

Сделать выводы об окислительно-восстановительных свойствах соединений элементов группы 15/V в кислых водных растворах можно на основании диаграммы Фроста, приведенной на рис. 11.5. Крутизна наклона линий в правой части диаграммы показывает термодинамическую склонность к восстановлению соединений этих элементов в степени окисления +5. Так, Bi_2O_5 потенциально очень сильный окислитель, что согласуется с понятием эффекта инертной пары и стремлением Bi(V) восстанавливаться до Bi(III). Другим наиболее сильным окислителем является NO_3^-. As(V) и Sb(V) проявляют более умеренные окислительные свойства, а P(V) в виде фосфорной кислоты — очень слабый окислитель.

Окислительно-восстановительные свойства азота важны, так как он широко распространен в атмосфере и биосфере и в больших масштабах применяется в промышленности и в лабораториях. Химия азота достаточно сложна, отчасти это связано с большим числом возможных степеней окисления, кроме того, вероятные с точки зрения термодинамики реакции часто идут очень медленно или их скорость зависит в большой степени от природы конкретного реагента. В отличие от реакций органических и комплексных соединений, механизмы которых в большинстве можно систематизировать, многие реакции N_2, его оксидов и оксоанионов объяснить трудно.

Необходимо помнить, что молекула N_2 кинетически инертна и, следовательно, окислительно-восстановительные реакции, в которых N_2 *расходуется*, протекают медленно. Более того, по различным причинам, связанным с механизмом реакций, *образование* N_2 также происходит медленно и часто в водных растворах не идет вовсе (схема 11.3). Как и для некоторых других элементов

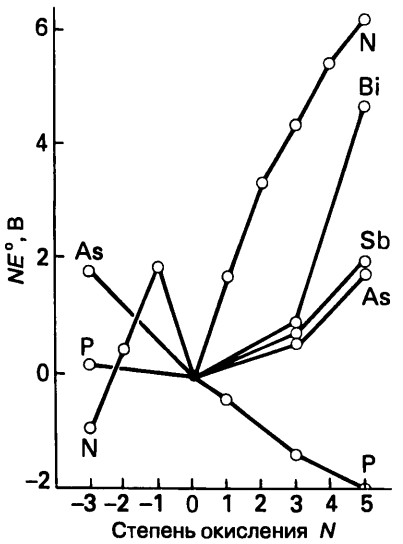


Рис. 11.5. Диаграмма Фроста для элементов группы азота в кислом растворе. Частицы со степенью окисления −3 — NH_3, PH_3 и AsH_3; а со степенью окисления −2 и −1 — N_2H_4 и NH_2OH соответственно. Положительные степени окисления относятся к наиболее устойчивым в кислом водном растворе оксо- и гидроксочастицам, это могут быть оксиды, оксокислоты или оксоанионы.

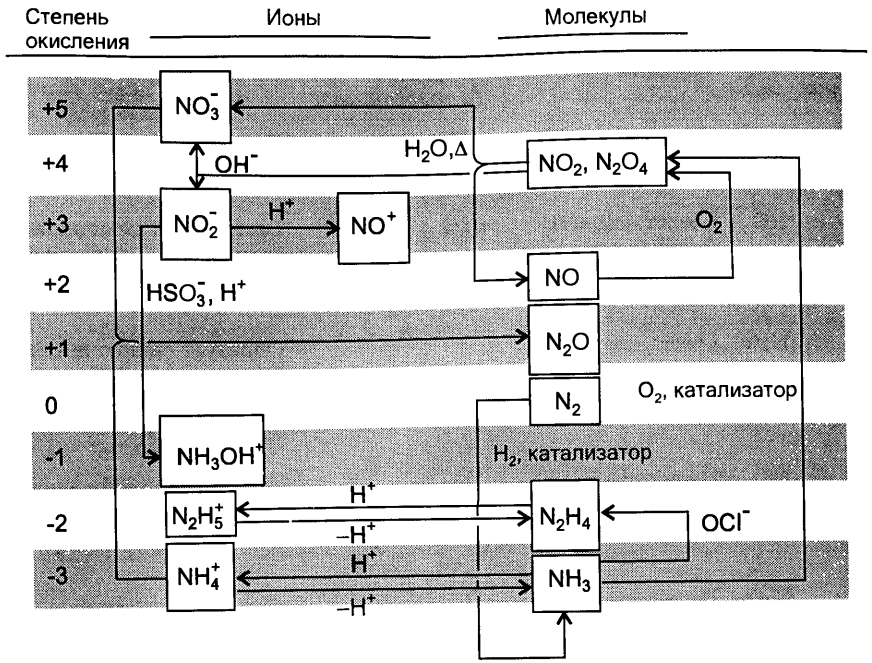


Схема 11.3. Взаимные превращения основных соединений азота.

p-блока, энергия активации в реакциях оксоанионов азота в высшей степени окисления (NO_3^-) больше, чем для оксоанионов азота в низшей степени окисления (NO_2^-). Следует помнить, что низкие значения pH увеличивают окислительную способность оксоанионов (разд. 6.3). Увеличение кислотности также ускоряет окисление за счет протонирования, так как облегчает последующий разрыв связи N—O. Наконец, следует помнить, что в реакциях оксидов и оксоанионов азота обычно происходит перенос атомов или ионов, а внешнесферный перенос электронов встречается редко.

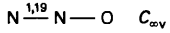
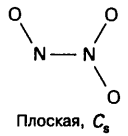
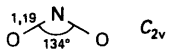
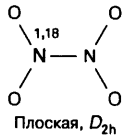
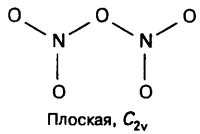
В табл. 11.2 приведены некоторые свойства оксидов азота, а в табл. 11.3 — оксоанионов. Обе таблицы помогают систематизировать изложенный материал.

Реакции кислородных соединений азота, в которых образуется или расходуется N_2, обычно проходят очень медленно при нормальной температуре и pH 7.

а) Оксоанионы азота(V)

Наиболее известным соединением N(V) является азотная кислота HNO_3 — важный продукт химической промышленности, используемый для производства удобрений, взрывчатых веществ и множества других азотсодержащих соединений. Азотную кислоту производят по модернизированному варианту *процесса Оствальда*, в котором соединение азота в высшей степени окисления получают

Таблица 11.2. Оксиды азота

Степень окисления	*Формула*	*Название*	*Строение (в газовой фазе)*	*Примечания*
+1	N_2O	Оксид азота(I) (оксид диазота)	 $C_{\infty v}$	Бесцветный газ, не очень реакционноспособный
+2	NO	Оксид азота(II) (монооксид азота)	$C_{\infty v}$	Бесцветный реакционноспособный парамагнитный газ
+3	N_2O_3	Оксид азота(III) (триоксид диазота)	 Плоская, C_s	Образует синюю жидкость (т. пл. = −101°C), в газовой фазе диссоциирует на NO и NO_2
+4	NO_2	Оксид азота(IV) (диоксид азота)	 C_{2v}	Бурый реакционноспособный парамагнитный газ
+4	N_2O_4	Тетраоксид диазота	 Плоская, D_{2h}	Образует бесцветную жидкость (т. пл. = −11°C), в газовой фазе находится в равновесии с NO_2
+5	N_2O_5	Оксид азота(V) (пентаоксид диазота)	 Плоская, C_{2v}	Бесцветное ионное твердое вещество $[NO_2][NO_3]$ (т. пл. = 32°C), неустойчивое

не непосредственно из азота, а через полностью восстановленную форму — аммиак. Таким образом, после восстановления азота по методу Габера до степени окисления −3 (NH_3) его окисляют до степени окисления +4:

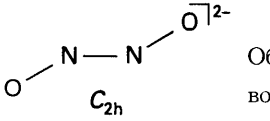
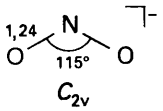
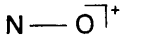
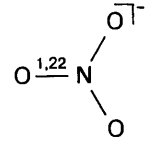
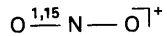
$$4NH_3(г.) + 7O_2(г.) \longrightarrow 6H_2O(г.) + 4NO_2(г.) \qquad \Delta_r G^\circ = -308{,}0 \text{ кДж/моль } NO_2$$

Затем NO_2 подвергается диспропорционированию на N(II) и N(V) в воде при повышенной температуре:

$$3NO_2(aq) + H_2O(ж.) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(г.)$$
$$\Delta_r G^\circ = -5{,}0 \text{ кДж/моль } HNO_3$$

Все эти реакции термодинамически возможны. Побочный продукт NO окисляется кислородом до NO_2 и возвращается в процесс. Таким образом, непрямой путь оправдан, так как непосредственное окисление N_2 до NO_2 термодинамически невыгодно ($\Delta_f G^\circ(NO_2) = +51$ кДж/моль). Столь большое положительное значение $\Delta_f G^\circ$ отчасти вызвано большой прочностью связи N−N.

Таблица 11.3. Оксоионы азота

Степень окисления	*Формула*	*Традиционное название*	*Строение*	*Примечания*
+1	$N_2O_2^{2-}$	Гипонитрит	 C_{2h}	Обычно действует как восстановитель
+3	NO_2^-	Нитрит	 C_{2v}	Слабое основание, действует как окислитель и восстановитель
+3	NO^+	Нитрозоний (нитрозил-катион)	 $C_{\infty v}$	Окислитель, кислота Льюиса, π-акцепторный лиганд
+5	NO_3^-	Нитрат	 Плоский, D_{3h}	Очень слабое основание, окислитель
+5	NO_2^+	Нитроний (нитрил-катион)	 Линейный, $D_{\infty h}$	Окислитель, нитрующий агент, кислота Льюиса

Стандартные электродные потенциалы показывают, что ион NO_3^- — достаточно сильный окислитель, однако в данном случае важнее оказываются кинетические факторы, и реакции в разбавленных кислых растворах обычно идут медленно. Поскольку протонирование кислорода способствует разрыву связи N−O, концентрированная азотная кислота (в которой ион NO_3^- протонирован) реагирует намного быстрее, чем разбавленная HNO_3 (в которой кислота полностью ионизована). С термодинамической точки зрения при низких значениях pH она также становится более сильным окислителем. Показателем окислительной способности является желтый цвет концентрированной кислоты, который указывает на ее неустойчивость по отношению к распаду до NO_2:

$$4HNO_3(aq) \longrightarrow 4NO_2(aq) + O_2(г.) + 2H_2O(ж.)$$

Это разложение ускоряется при нагревании и освещении[1].

Восстановление NO_3^- редко приводит к получению одного продукта, потому что возможно образование многих соединений азота с более низкими степенями окисления, причем кинетические барьеры для их взаимных превращений достаточно велики. Например, сильные восстановители типа цинка могут восстанавливать HNO_3 соответствующей концентрации вплоть до степени окисления -3:

$$HNO_3(aq) + 4Zn(тв.) + 9H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + 3H_2O(ж.) + 4Zn^{2+}(aq)$$

Слабые восстановители, как медь, с концентрированной кислотой дают только соединения азота со степенью окисления $+4$:

$$2HNO_3(aq) + Cu(тв.) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2NO_2(г.) + Cu^{2+}(aq) + 2H_2O(ж.)$$

При взаимодействии с разбавленной кислотой наиболее благоприятно восстановление до степени окисления $+2$ (образуется NO):

$$2NO_3^-(aq) + 3Cu(тв.) + 8H^+(aq) \longrightarrow 2NO(г.) + 3Cu^{2+}(aq) + 4H_2O(ж.)$$

Нитрат-ион — сильный, но неактивный окислитель при комнатной температуре; сильные кислоты и нагревание ускоряют реакцию.

Пример 11.2. ***Сопоставление устойчивости соединений N(V) и Bi(V).***
Соединения N(V) и Bi(V) являются более сильными окислителями, чем соединения трех промежуточных элементов в той же степени окисления. Соотнесите этот факт с закономерностями, наблюдаемыми в периодической системе.

Ответ. Легкие элементы p-блока более электроотрицательны, чем элементы, находящиеся непосредственно под ними в периодической таблице; таким образом, легкие элементы, в общем случае, труднее окисляются. Соединения азота в положительных степенях окисления, как правило, хорошие окислители. Висмут — намного менее электроотрицательный элемент, а предпочтительная степень окисления $+3$, а не $+5$ — следствие эффекта инертной пары.

Вопрос 11.2. Основываясь на закономерностях, наблюдаемых в периодической системе, решите, фосфор или сера будет более сильным окислителем.

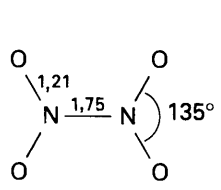
б) Азот(IV) и азот(III)

Оксид азота(IV), который обычно называют диоксидом азота, представляет собой равновесную смесь радикала NO_2 (бурый газ) и его бесцветного димера N_2O_4 (тетраоксид диазота):

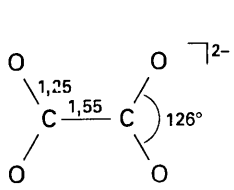
$$N_2O_4(г.) \rightleftharpoons 2NO_2(г.) \qquad K = 0{,}115 \quad \text{при} \quad 25°C$$

Легкость диссоциации объясняется тем, что связь N–N в молекуле N_2O_4 (**6**) значительно слабее и длиннее связи C–C в изоэлектронном оксалат-ионе

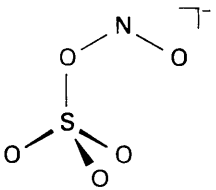
[1] Полезные замечания об взрывоопасности NO_3^- в сочетании с катионом-восстановителем типа NH_4^+ в нитрате аммония можно найти в [*Bretherick L.*, J. Chem. Educ., **66**, A220 (1989)].



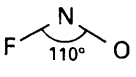
6 N_2O_4



7 $C_2O_4^{2-}$



8 $[O_3SONO]^-$



9 ONF

$C_2O_4^{2-}$ (**7**), который практически не диссоциирует на радикалы CO_2^-. Неспаренный электрон находится на несвязывающей орбитали NO_2 и неустойчивого радикала CO_2^- и в меньшей степени локализован на более электроотрицательном атоме N в NO_2, чем на атоме C в CO_2^-[1]. Поэтому связь в молекуле N_2O_4 относительно менее прочная, и она легче диссоциирует, чем оксалат-ион.

Оксид азота(IV) ядовит, является окислителем, в небольших концентрациях присутствует в атмосфере, особенно в смоге, возникающем в результате фотохимических реакций (фотохимический смог). В щелочных водных растворах он диспропорционирует на N(III) и N(V), образуя ионы NO_2^- и NO_3^-:

$$2NO_2(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow NO_2^-(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(ж.)$$

В кислых растворах (как в процессе Оствальда) вместо N(III) образуется N(II), так как азотистая кислота сама легко диспропорционирует:

$$3HNO_2(aq) \longrightarrow NO_3^-(aq) + 2NO(г.) + H_3O^+(aq) \quad (E° = +0{,}05\ \text{В}, \quad K = 50)$$

Азотистая кислота HNO_2 — сильный окислитель, и скорость реакции окисления часто бывает выше, чем диспропорционирования:

$$HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow NO(г.) + H_2O(ж.) \qquad (E° = +1{,}00\ \text{В})$$

Скорость окисления под действием азотистой кислоты увеличивается в кислой среде за счет превращения в ион нитрозония NO^+:

$$HNO_2(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NO^+(aq) + H_2O(ж.)$$

Ион нитрозония является сильной кислотой Льюиса и легко образует комплексы с анионами и другими основаниями Льюиса. Получающиеся частицы могут сами по себе не окисляться (как в случае ионов SO_4^{2-} и F^-, которые образуют соответственно $[SO_3ONO]^-$ (**8**) и ONF (**9**)), но часто эти ассоциаты являются промежуточными состояниями в общем окислительно-восстановительном процессе. Так, существуют надежные экспериментальные доказательства, что взаимодействие HNO_2 с ионом I^- приводит к быстрому образованию INO:

$$I^-(aq) + NO^+(aq) \longrightarrow INO(aq)$$

[1] Как было показано в разд. 3.9, связывающие электроны преимущественно локализованы на более электроотрицательном атоме в связи, а несвязывающие — на менее электроотрицательном.

Затем происходит реакция второго порядка между двумя молекулами INO:

$$2INO(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2NO(г.)$$

которая и определяет скорость процесса. Соли нитрозония, содержащие слабо координирующийся анион, например $[NO][BF_4]$, используются в лаборатории в качестве хорошего окислителя и источника NO^+.

Соединения, содержащие азот в промежуточных степенях окисления, способны к диспропорционированию.

в) Оксид азота(II)

Оксид азота(II) (монооксид азота) является молекулой с нечетным числом электронов, однако в отличие от NO_2 он не образует стабильный димер в газовой фазе. Это различие объясняется большей делокализацией нечетного электрона на π^*-орбитали NO, чем на соответствующей ВЗМО в NO_2. Оксид азота(II) реагирует с O_2 с образованием NO_2; в газовой фазе — это реакция второго порядка по NO, так как сначала образуется промежуточный димер $(NO)_2$, который затем взаимодействует с молекулой O_2. Поскольку это реакция второго порядка, атмосферный NO (который образуется в малых концентрациях при работе дизельных и бензиновых двигателей и горении угля) медленно превращается в NO_2. Вплоть до конца 1980-х гг. была неизвестна какая-либо биологически полезная роль NO. Однако позже было обнаружено, что NO образуется *in vivo* и выполняет такие функции, как снижение кровяного давления, передача нервных импульсов и разрушение микробов. Существуют тысячи научных публикаций о физиологической роли NO, однако наши знания о биохимии этих процессов остаются достаточно скудными[1)].

Поскольку NO является термодинамически неустойчивым соединением, возможно найти катализатор для превращения загрязняющего атмосферу NO прямо на месте выхлопа в обычные природные газы N_2 и O_2. Было обнаружено, что ионы Cu^+ на цеолите катализируют распад NO, и исследован механизм этого процесса, однако такие системы еще недостаточно мощные для использования в качестве автомобильных конвертеров[2)].

Оксид азота(II) является сильным π-акцепторным лигандом; он загрязняет атмосферу в городах; в физиологических процессах его молекулы действуют как передатчики нервного возбуждения.

[1)] Оценку современного состояния проблемы см. в [*Stamler J. S., Singel D. J., Loscalzo J.*, "Biochemistry of nitric oxide and its redox active forms". Science, **258**, 1898 (1992); *Dierks E. A., Hu S., Vogel K. M., Yu A. E., Spiro T. G., Burstyn J. N.*, J. Am. Chem. Soc., **119**, 7316 (1997)].

[2)] *Iwamoto M., Furkawa H., Mine Y., Uemera F., Mikuriya S., Kagawa S.*, Chem. Commun., 1272 (1986); *Beutel T., Sarkany J., Lei G.-D., Yan J. Y., Sachtler W.M.H.*, J. Phys. Chem., **100**, 845 (1996).

г) Низкие степени окисления

Средняя степень окисления азота в оксиде азота(I) (оксид диазота) N_2O (точнее NNO) равна +1, а в азид-ионе N_3^- — $-1/3$. Обе эти частицы изоэлектронны CO_2, но их сходство ограничивается лишь линейным строением.

Оксид диазота — бесцветный неактивный газ, получающийся по реакции сопропорционирования расплавленного нитрата аммония. Эта реакция, в которой катион окисляется анионом, может протекать со взрывом:

$$NH_4NO_3(ж.) \xrightarrow{250^\circ C} N_2O(г.) + 2H_2O(г.)$$

Стандартные электродные потенциалы указывают, что N_2O является сильным окислителем в кислых и щелочных растворах:

$$N_2O(г.) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow N_2(г.) + H_2O(ж.) \quad (E^\circ = +1{,}77\ В \text{ при pH } 0)$$
$$N_2O(г.) + H_2O(ж.) + 2e^- \longrightarrow N_2(г.) + 2OH^-(aq) \quad (E = +0{,}94\ В \text{ при pH } 14)$$

Однако главную роль играет кинетический фактор и газ не реагирует со многими веществами при комнатной температуре. Одним из подтверждений инертности N_2O является использование его в качестве газа для взбивания крема. Долгие годы N_2O также применялся как мягкое анестезирующее средство, однако эта практика прекращена из-за нежелательного физиологического побочного действия.

Азид-ион может быть синтезирован окислением амида натрия или нитрат-ионом NO_3^-, или N_2O при повышенной температуре:

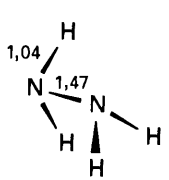
$$3NH_2^- + NO_3^- \xrightarrow{175^\circ C} N_3^- + 3OH^- + NH_3$$
$$2NH_2^- + N_2O \xrightarrow{190^\circ C} N_3^- + OH^- + NH_3$$

Азид-ион — достаточно сильное основание Брёнстеда, pK_a сопряженной азотистоводородной кислоты HN_3 равен 4,77. Он также является хорошим лигандом по отношению к ионам *d*-металлов. Однако комплексы и соли тяжелых металлов типа $Pb(N_3)_2$ и $Hg(N_3)_2$ детонируют при ударе. Ионные азиды, например NaN_3, термодинамически неустойчивы, но кинетически инертны, с ними можно работать при комнатной температуре. При нагревании азидов щелочных металлов они выделяют N_2, эта реакция используется для надувания автомобильных подушек безопасности.

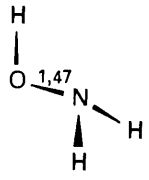
Трехатомный газ N_2O неактивен из-за кинетических факторов; изоэлектронный азид-ион N_3^- образует много комплексов с металлами.

д) Гидразин и гидроксиламин

Гидразин N_2H_4 (**10**), в котором азот имеет степень окисления -2, и гидроксиламин NH_2OH (**11**), где степень окисления азота равна -1, являются изолобальными молекулами, которые формально образованы из NH_3 замещением



10 N_2H_4



11 NH_2OH

атома H на группу NH_2 или OH, соответственно. Оба соединения при комнатной температуре — жидкости. В каждом случае электроотрицательный заместитель делает неподеленную пару электронов менее доступной, что приводит к уменьшению силы основания Брёнстеда по сравнению с NH_3 (и делает более сильной сопряженную кислоту):

	NH_4^+	$N_2H_5^+$	NH_3OH^+
pK_a	9,26	7,93	5,82

Сила оснований Льюиса понижается в той же последовательности.

В промышленности основное количество гидразина получают при окислении NH_3 ионом ClO^-:

$$2NH_3(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(ж.)$$

Формально это окислительно-восстановительная реакция. Однако ее механизм более сложный, чем простой перенос электрона, так как она проходит через стадию образования промежуточного соединения NH_2Cl. Молекулу NH_2Cl атакует основание Льюиса NH_3, что приводит в результате к отщеплению Cl^- и образованию связи N–N:

$$NH_2Cl(aq) + 2NH_3(aq) \longrightarrow H_2NNH_2(aq) + Cl^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

Гидразин (т. пл. = 2°C, т. кип. = 113°C) сильно ассоциирован за счет водородных связей. Это термодинамически неустойчивое соединение ($\Delta_f G^\circ$ = +149 кДж/моль), кинетически достаточно инертное, широко применяется в качестве восстановителя. Например, он используется для восстановления кислорода, растворенного в воде, для предотвращения коррозии материала котлов. Алкилгидразины также используются как восстанавливающие компоненты в некоторых типах ракетного топлива. При окислении гидразина образуются различные азотсодержащие продукты. Обычно образуется азот, как в реакциях

$$N_2H_4(aq) + O_2(г.) \longrightarrow N_2(г.) + 2H_2O(ж.)$$
$$N_2H_4(aq) + 2Cl_2(г.) \longrightarrow N_2(г.) + 4HCl(aq)$$

Гидразин — намного более сильный восстановитель в щелочных растворах, чем в кислых:

$$N_2(г.) + 5H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow N_2H_5^+(aq) \quad E = -0{,}23\,В \text{ при pH 0}$$
$$N_2(г.) + 4H_2O(ж.) + 4e^- \longrightarrow N_2H_4(aq) + 4OH^-(aq) \quad E = -1{,}16\,В \text{ при pH 14}$$

Гидроксиламин NH_2OH — неустойчивое соединение ($\Delta_f G^\circ$ = +23 кДж/моль), которое получается восстановлением иона NO_2^- ионом HSO_3^- в нейтральном растворе с последующим подкислением и нагреванием. На первой стадии SO_3^{2-} атакует NO_2^- и образуется связь N–S, на следующей стадии эта связь гидролизуется:

$$NO_2^-(aq) + 2HSO_3^-(aq) + 4e^- \xrightarrow{0^\circ C} N(OH)(SO_3)_2^{2-}(aq)$$
$$\xrightarrow{H^+,\,50^\circ C} H_3NOH^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

Хотя стандартные потенциалы показывают, что гидроксиламин может быть как окислителем, так и восстановителем, реакции восстановления обычно более предпочтительны, например:

$$4Fe^{3+}(aq) + 2NH_3OH^+(aq) \longrightarrow 4Fe^{2+}(aq) + N_2O(г.) + 6H^+(aq) + H_2O(ж.)$$

В этой реакции не образуется N_2 вопреки его высокой устойчивости, и азот переходит непосредственно из степени окисления −1 в NH_2OH в +1 (N_2O) в результате сложной по механизму реакции.

Пример 11.3. ***Сравнение окислительно-восстановительных свойств оксоанионов и кислородных соединений азота.***

Сравните: а) окислительную способность NO_3^- и NO_2^-; б) легкость окисления на воздухе NO_2, NO и N_2O; в) восстановительную способность N_2H_4 и NH_2OH.

Ответ. а) Оба иона NO_3^- и NO_2^- являются сильными окислителями. Обычно реакции первого иона проходят медленно, но в кислых растворах скорость увеличивается. Скорость реакции NO_2^- выше, а в кислой среде еще выше за счет образования промежуточного иона NO^+. б) NO_2 устойчив к окислению на воздухе. Для NO и N_2O окисление термодинамически возможно. Однако окисление N_2O кислородом проходит очень медленно, а при низких концентрациях NO скорость его реакции с O_2 низкая вследствие того, что это реакция второго порядка по оксиду азота. в) И гидразин, и гидроксиламин являются хорошими восстановителями. В щелочной среде гидразин становится более сильным восстановителем.

Вопрос 11.3. Вспомните все реакции, которые используют для синтеза гидразина и гидроксиламина. Как лучше описывать эти реакции: как процессы с переносом электронов или как нуклеофильное замещение?

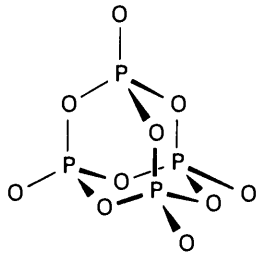
На схеме 11.3, приведенной ранее, объединены окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции некоторых важных соединений азота. Все окислительно-восстановительные процессы, проходящие в растворе, осуществляются за счет переноса атомов или ионов, а не за счет простого переноса электронов. Эти реакции включают диспропорционирование NO_2 в щелочном растворе (верхняя часть схемы) и окисление NH_3 до N_2H_4 и NO_2 (правая часть схемы). Как уже отмечалось, при окислении NH_3 гипохлорит-ионом с образованием N_2H_4 (нижняя правая часть схемы) сначала образуется NH_2Cl, который подвергается нуклеофильной атаке NH_3.

Ионы нитрат NO_3^- и нитрит NO_2^- являются наиболее важными оксоанионами азота. Реакции этих анионов могут быть очень медленными, особенно

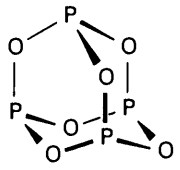
нитрата. Механизмы реакций часто включают перенос атомов, скорость реакции увеличивается при понижении pH.

е) Оксиды фосфора, сурьмы и висмута

Полное сгорание фосфора приводит к образованию оксида фосфора(V) P_4O_{10}. Каждая молекула P_4O_{10} имеет объемную замкнутую (каркасную) структуру, в которой атомы P образуют тетраэдр и связаны между собой кислородными мостиками, каждый атом P имеет также концевой атом O (**12**). Сжигание фосфора при недостатке кислорода дает оксид фосфора(III) P_4O_6, молекула которого имеет такое же строение, как и P_4O_{10}, но без концевых атомов O (**13**). Возможно также выделить промежуточные соединения, имеющие один, два или три концевых атома O. Оба главных оксида фосфора гидролизуются водой, образуя соответствующие кислоты: P_4O_{10} дает фосфорную кислоту H_3PO_4, а P_4O_6 — фосфористую H_3PO_3. Как было отмечено в разд. 5.4, в фосфористой кислоте один атом H непосредственно связан с атомом P, поэтому данная кислота двухосновная и ее формулу лучше записывать как $(HO)_2PHO$.



12 P_4O_{10} (T_d)



13 P_4O_6 (T_d)

В отличие от фосфора, который в высшей степени окисления дает очень устойчивый оксид, мышьяк, сурьма и висмут легче образуют оксиды в степени окисления +3: соответственно As_2O_3, Sb_2O_3 и Bi_2O_3. В газовой фазе оксиды мышьяка(III) и сурьмы(III) имеют молекулярную форму E_4O_6, аналогичную по строению P_4O_6. Мышьяк, сурьма и висмут в степени окисления +5 также образуют оксиды, но оксид висмута(V) неустойчив и его структура не изучена. Следует отметить, что у сурьмы координационное число шесть, а у более легких мяшьяка и фосфора — четыре из-за меньшего размера атомов.

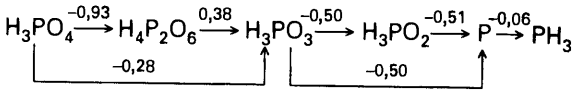
Молекулы оксидов фосфора P_4O_{10} и P_4O_6 имеют каркасное строение с симметрией T_d. Окислительные свойства соединений, содержащих элемент в степени окисления +5, возрастают при переходе от мышьяка к висмуту.

ж) Оксоанионы

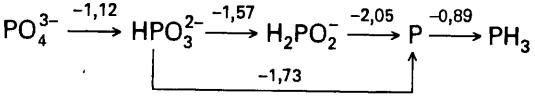
Как видно из диаграммы Латимера, приведенной в табл. 11.4, элементарный форфор и большинство его соединений, кроме соединений P(V), являются сильными восстановителями. Белый фосфор в щелочных растворах диспропорци-

Таблица 11.4. Диаграммы Латимера для фосфора

Кислый раствор



Щелочной раствор



онирует на фосфин PH_3 (степень окисления −3) и гипофосфит-ион (степень окисления +1):

$$P_4(\text{тв.}) + 3OH^-(aq) + 3H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow PH_3(\text{г.}) + 3H_2PO_2^-(aq)$$

Основные оксоанионы фосфора перечислены в табл. 11.5. Следует отметить близкое к тетраэдрическому окружение фосфора в этих соединениях и наличие связи P−H в анионах гипофосфите и фосфите. Синтез различных оксокислот и оксоанионов фосфора(III), включая HPO_3^{2-} и алкоксифосфаны (эфиры фосфористой кислоты), удобно проводить сольволизом хлорида фосфора(III) в мягких условиях, например в растворе тетрахлорметана при охлаждении:

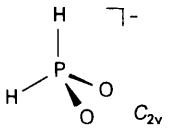
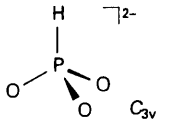
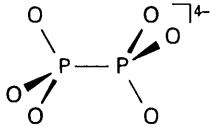
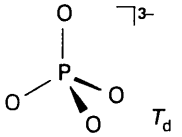
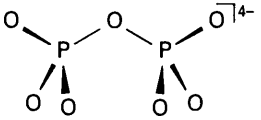
$$PCl_3(\text{ж.}) + 3H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HCl(aq)$$
$$PCl_3(\text{ж.}) + 3ROH(sol) + 3N(CH_3)_3(sol) \longrightarrow P(OR)_3(sol) + 3[HN(CH_3)_3]Cl(sol)$$

Восстановление ионами $H_2PO_2^-$ и HPO_3^{2-} обычно происходит быстро. Одним из примеров промышленного использования их лабильности является восстановление $Ni^{2+}(aq)$ ионами $H_2PO_2^-$ при никелировании поверхностей в процессе, который называется «безэлектродное никелирование».

Диаграмма Фроста для этих элементов в водных растворах (рис. 11.5) показывает, что окислительная способность изменяется следующим образом: $PO_4^{3-} < AsO_4^{3-} \approx Sb(OH)_6^- < Bi(V)$. Термодинамическая возможность и кинетическая легкость восстановления AsO_4^{3-}, возможно, является ключом к объяснению его токсичности для животных. Так, As(V) в виде AsO_4^{3-} очень похож на PO_4^{3-} и, следовательно, может проникать в клетки. Там в отличие от фосфора он восстанавливается до соединений As(III), которые считаются действительно токсичными. Причиной токсичности может быть взаимодействие As(III) с аминокислотами, содержащими серу.

Наиболее важны следующие оксоанионы фосфора: P(I)— гипофосфит $H_2PO_2^-$, P(III) — фосфит HPO_3^{2-}, P(V) — фосфат PO_4^{3-}. Оксоанионы фосфора в двух более низких степенях окисления содержат связи P−H и являются сильными восстановителями. Фосфор(V) также образует обширный ряд полифосфатов, в которых связь осуществляется за счет кислородных мостиков. В отличие от N(V) P(V) не является сильным окислителем. As(V) легче восстанавливается, чем P(V).

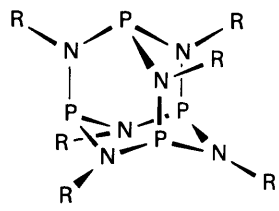
Таблица 11.5. Некоторые оксоанионы фосфора

Степень окисления	*Формула*	*Название*	*Строение*	*Примечания*
+1	$H_2PO_2^-$	Гипофосфит (дигидродиоксофосфат)		Удобный восстановитель
+3	HPO_3^{2-}	Фосфит (гидротриоксофосфат)		Удобный восстановитель
+4	$P_2O_6^{2-}$	Гипофосфат		Основание
+5	PO_4^{3-}	Фосфат		Сильное основание
+5	$P_2O_7^{4-}$	Дифосфат		Основание; известны аналоги с более длинными цепями

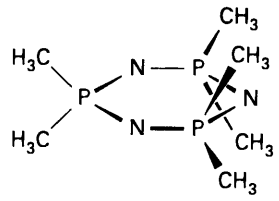
11.5. Соединения азота с фосфором

Существует много аналогов соединений фосфора с кислородом, в которых атом O заменен изолобальными группами NR или NH; например, $P_4(NR)_6$ (**14**) является аналогом P_4O_6. Существуют также соединения, в которых группы OH или OR заменены изолобальными NH_2 или NR_2; примером может служить $P(NMe_2)_3$, аналог $P(OMe_2)_3$. Другая важная особенность химии соединений со связями P–N, которую следует помнить, состоит в том, что группа PN изоэлектронна SiO. Например, различные фосфазены, содержащие цепи и кольца R_2PN (**15**), являются аналогами силоксанов (разд. 10.13) и их фрагментов R_2SiO (**16**)[1].

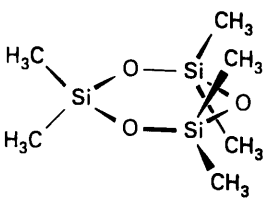
[1] *Allcock H. R.*, Phosphorus-nitrogen chemistry. Academic Press, New York, 1972; *Neilson R. H.*, "Phosphorus-nitrogen compounds". In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 5. Wiley-Interscience, New York, 1994, p. 3180.



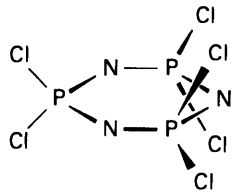
14 $P_4(NR)_6$



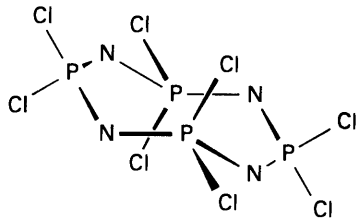
15 $[(CH_3)_2PN]_3$



16 $[(CH_3)_2SiO]_3$



17 $[Cl_2PN]_3$ (D_{3h})



18 $[Cl_2PN]_4$

Циклические дихлориды фосфазенов являются хорошими исходными веществами для синтеза более сложных фосфазенов. Их легко получить по реакции

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \longrightarrow (Cl_2PN)_n + 4nHCl \quad n = 3 \text{ или } 4$$

В хлоруглеродных растворителях при температуре около 130°C получаются циклические тримеры (**17**) и тетрамеры (**18**); при нагревании приблизительно до 290°C тримеры превращаются в полифосфазены. Атомы хлора в тримере, тетрамере и полимере легко замещаются на другие основания Льюиса:

$$(Cl_2PN)_n + 2nCF_3CF_2O^- \longrightarrow [(CF_3CF_2O)_2PN]_n + 2nCl^-$$

Подобно силиконовому каучуку при низких температурах полимерные фосфазены остаются пластичными, потому что молекулы спиральные, а фрагменты PNP очень подвижны (как и изоэлектронные группы SiOSi).

Гексаметилфосфорамид $((CH_3)_2N)_3P{=}O$, который иногда называют ГМФА, широко применялся в лабораторной практике в качестве апротонного растворителя, пока не были обнаружены его канцерогенные свойства. Очень удобным для использования является большой катион бис(трифенилфосфин)иминий $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$, который часто записывают как PPN^+. Соли этого катиона обычно растворимы в полярных апротонных растворителях типа ГМФА, диметилформамида и даже в дихлорметане.

Существует большое число соединений с фрагментом PN, включая циклические и полимерные фосфазены $(PX_2N)_n$. Фосфазены образуют очень гибкие эластомеры.

Пример 11.4. ***Синтез алкоксизамещенного циклофосфазена.***
Предложите способ синтеза $[NP(OCH_3)_2]_4$ из PCl_5, NH_4Cl и $NaOCH_3$ и напишите уравнения соответствующих реакций.

Ответ. Сначала можно получить циклический фосфазен:

$$4PCl_5 + 4NH_4Cl \xrightarrow{130^\circ C} (Cl_2PN)_4 + 16HCl$$

Атом Cl легко замещается сильным основанием Льюиса типа алкоксида, в данном случае это дает требуемый продукт:

$$(Cl_2PN)_4 + 8NaOCH_3 \longrightarrow [(CH_3O)_2PN]_4 + 8NaCl$$

Вопрос 11.4. Предложите способ и напишите уравнения химических реакций получения высокополимерного фосфазена, содержащего основу из фрагментов PN с двумя группами $N(CH_3)_2$, присоединенными к каждому атому фосфора.

ГРУППА КИСЛОРОДА

Элементы группы кислорода (группа 16/VI), часто называют **халькогенами**. Название происходит от греческого слова, обозначающего бронзу, и связано с тем, что сера и ее аналоги по группе встречаются в медных рудах.

11.6. Распространенность элементов и получение простых веществ

Наиболее важными элементами этой группы являются кислород и сера, которые встречаются в природе в виде простых веществ.

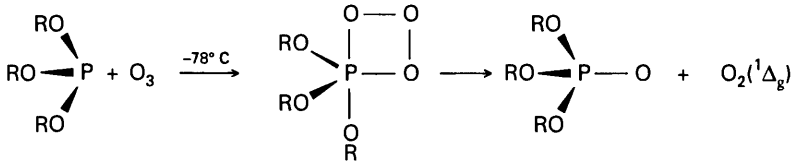
а) Кислород

Кислород легко получить в виде O_2 из атмосферы, и его производят в промышленных масштабах дистилляцией жидкого воздуха. Для промышленных нужд кислород в основном необходим при производстве стали, где его экзотермическая реакция с коксом приводит к образованию монооксида углерода, а также поддерживает высокую температуру. Нагревание необходимо для быстрого восстановления оксида железа углем и CO (разд. 6.1 и 6.9). В этом процессе используют чистый кислород, а не воздух, чтобы не тратить зря энергию на нагревание азота. Для производства 1 т стали требуется ~1 т кислорода.

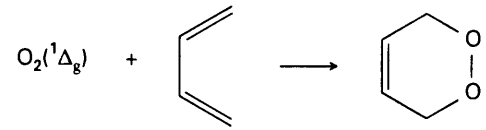
Обычная аллотропная форма кислорода O_2 (дикислород) кипит при −183°C и имеет очень слабо-голубой цвет в жидком состоянии. Этот цвет обусловлен электронными переходами между парами соседних молекул. Описание молекулярных орбиталей O_2 предполагает существование двойной связи, однако, как было показано в разд. 3.8, два наиболее удаленных электрона занимают разные разрыхляющие π-орбитали и имеют параллельные спины, в результате чего молекула парамагнитна. Молекулярный терм для основного состояния имеет вид $^3\Sigma_g^-$, и впредь молекула будет обозначаться $O_2(^3\Sigma_g^-)$, если надо специально обозначить спиновое состояние[1]. Молекула O_2 в синглетном состоянии $^1\Sigma_g$ имеет электроны с антипараллельными спинами на тех же двух π^*-орбиталях, что и в основном состоянии; по энергии $^1\Sigma_g$ на 1,61 эВ выше основного состояния. Другое синглетное состояние $^1\Delta_g$ («синглет дельта») с парой электронов на одной орбитали находится между этими двумя термами, на 0,95 эВ выше основного. Из этих двух синглетных состояний последнее имеет значительно большую продолжительность жизни. $O_2(^1\Delta_g)$ существует достаточно долго, чтобы участвовать в химических реакциях. При необходимости $O_2(^1\Delta_g)$ можно генерировать в растворе за счет перехода энергии от фотовозбужденной молекулы. Так, ион $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ может быть возбужден синим светом (452 нм) с образованием электронного возбужденного состояния, которое обозначают $^*[Ru(bipy)_3]^{2+}$, и эта частица передает энергию $O_2(^3\Sigma_g^-)$:

$$^*[Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^3\Sigma_g^-) \longrightarrow [Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^1\Delta_g)$$

Другой эффективный путь получения $O_2(^1\Delta_g)$ — термическое разложение озонидов:



В отличие от радикального характера большинства реакций $O_2(^3\Sigma_g^-)$, $O_2(^1\Delta_g)$ реагирует как электрофил. Этот тип реакций возможен, так как $O_2(^1\Delta_g)$ имеет вакантную π^*-орбиталь. Например, присоединение $O_2(^1\Delta_g)$ к диену подобно реакции Дильса—Альдера бутадиена с электрофильным алкеном:

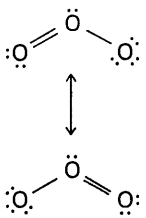


Синглетный кислород содержится в качестве одного из биологически вредных веществ в фотохимическом смоге.

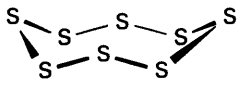
Другая аллотропная форма кислорода — *озон* O_3 — синий газ, кипящий при −112°C, взрывоопасный, очень реакционноспособный, термодинамически неустойчивый ($\Delta_f G^\circ = +163$ кДж/моль). Молекула O_3 угловая, что согласуется с моделью ОЭПВО (**19**), угол связи 117°; молекула диамагнитна.

Кислород существует в двух аллотропных формах — дикислород и озон. Дикислород имеет триплетное основное состояние, с его участием окисление углеводородов происходит по радикальному механизму. При взаимодействии с возбужденными молекулами можно получить относительно долгоживущее синглетное состояние O_2, такие молекулы обнаружены в фотохимическом смоге, они могут реагировать как электрофилы. Озон — неустойчивый, очень агрессивный окислитель.

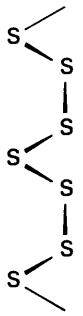
[1] Символы Σ, Π и Δ используются для линейных молекул типа дикислорода вместо символов S, P и D, применяемых для атомов. Греческие буквы представляют величину полного орбитального углового момента относительно межъядерной оси.



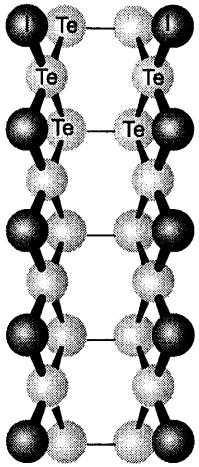
19 O_3 (C_{2v})



20 S_8



21 S_n



22 Te_2I

б) Сера

В природе встречается самородная сера. Кроме того, серу получают из сульфидных руд и газообразных или жидких углеводородов с большим содержанием серы.

В отличие от кислорода сера (и все более тяжелые элементы группы) склонна к образованию простых связей S—S, а не двойных из-за слабого перекрывания π-орбиталей. В результате образуются большие молекулы или протяженные структуры, поэтому при комнатной температуре сера — твердое вещество. Пары серы, которые образуются при высокой температуре, состоят в основном из парамагнитных молекул S_2, имеющих, как и молекула O_2, триплетное основное состояние и формально двойную связь.

Все кристаллические формы серы, которые могут быть выделены при комнатной температуре, состоят из колец S_n. Обычная орторомбическая полиморфная модификация α-S_8 состоит из восьмичленных колец, похожих на корону (**20**), но возможно синтезировать и кристаллические соединения, состоящие из колец с числом атомов S от шести до двадцати. Орторомбическая сера плавится при 113°C, расплав представляет собой желтую жидкость, которая темнеет при 160°C и становится более вязкой, из-за того что кольца серы разрываются и полимеризуются. Получившиеся спиральные полимеры S_n (**21**) могут быть выделены из расплава и при закалке образуют пластичный метастабильный материал, медленно превращающийся в α-S_8 при комнатной температуре.

Серу извлекают в элементарном виде из подземных месторождений; ее наиболее устойчивой формой является циклическая молекула S_8. Сера имеет много аллотропных форм, включая метастабильный полимер.

в) Селен, теллур и полоний

Химически мягкие элементы селен и теллур присутствуют в сульфидных рудах металлов, и их в основном получают при электролитической очистке меди.

Селен имеет несколько различных полиморфных форм. Как и сера, неметаллическая модификация селена состоит из колец Se_8, но наиболее устойчивой при комнатной температуре формой селена является *серый селен* — кристаллическое вещество, построенное из спиральных цепей. Фотопроводимость серого селена можно объяснить тем, что энергия падающего света позволяет электронам преодолеть достаточно небольшую запрещенную зону (2,6 эВ для кристаллического материала и 1,8 эВ для аморфного), что и используется в фотоэлементах. Обычная доступная в готовом виде форма селена — аморфный *черный селен*. Другая аморфная форма селена, получающаяся при осаждении пара, используется в качестве фотопреобразователя в процессе ксерокопирования. Селен является жизненно важным элементом для человека, однако очень узная грань отделяет его минимально требуемое ежедневное количество от токсичной дозы.

Теллур кристаллизуется в цепочечной структуре, подобной структуре серого селена. Полоний имеет примитивную кубическую структуру, а выше 36°C — несколько измененную высокотемпературную модификацию. Как было отмечено в разд. 2.5, примитивная кубическая структура неэффективна в смысле заполнения пространства, и полоний — единственный элемент, который имеет такое строение при нормальных условиях. Теллур и полоний высокотоксичны; токсичность полония увеличивается его сильной радиоактивностью.

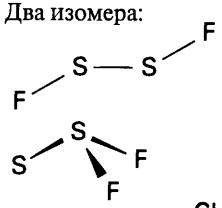
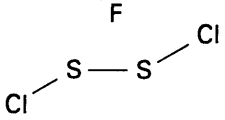
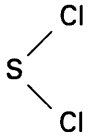
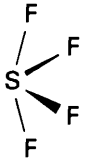
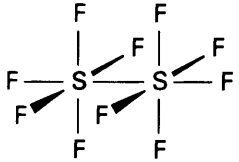
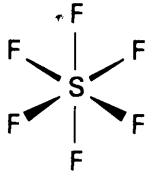
Селен и теллур образуют спиральные цепи, полоний кристаллизуется в примитивной кубической структуре.

11.7. Галогениды

Кислород образует много оксидов галогенов и оксоанионов, они обсуждаются в гл. 12. Кислород имеет степень окисления -2 в соединениях со всеми галогенами, кроме фтора. Дифторид кислорода OF_2 — высший фторид кислорода и содержит кислород в максимальной степени окисления $+2$.

Сера, селен, теллур и полоний образуют большое число галогенидов, наиболее важные из них приведены в табл. 11.6. Сера как более электроотрицательный элемент образует очень неустойчивые иодиды, тогда как иодиды теллура и полония значительно более прочные соединения, возможно, из-за большего радиуса этих атомов. Что касается галогенов, то только маленький электроотрицательный атом F образует соединения с халькогенами в их максимально возможной степени окисления, отвечающей номеру группы. Фториды селена, теллура и полония в низших степенях окисления $+1$ и $+2$ неустойчивы. Для наиболее тяжелых элементов этой группы известен ряд низших галогенидов, содержащих цепи халькогенов. Например, Te_2I и Te_2Br построены из лент сочлененных сторонами шестиугольников из атомов теллура с мостиковыми атомами галогена (**22**). Неспособность других галогенов, кроме фтора, образовывать соединения с халькогенами в высших степенях окисления понятна,

Таблица 11.6. Некоторые галогениды серы, селена и теллура

Степень окисления	*Формула*	*Строение*	*Примечания*
+1/2	Te_2X (X = Br, I)	Галогенидные мостики	Серебристо-серый
		Два изомера:	
+1	S_2F_2		Реакционноспособный
	S_2Cl_2		Реакционноспособный
+2	SCl_2		Реакционноспособный
+4	SF_4		Газ
	SeX_4 (X = F, Cl, Br)		SeF_4 — жидкость
	TeX_4 (X = F, Cl, Br, I)		TeF_4 — твердое вещество
+5	S_2F_10		Реакционноспособный
	Se_2F_{10}		
+6	SF_6, SeF_6		Бесцветные газы
	TeF_6		Жидкость (т. кип. = 36°C)

если принять во внимание, что они менее электроотрицательны, чем фтор, и прочность их одинарной связи с другими элементами обычно меньше[1]. Отсутствие низших фторидов, возможно, вызвано их неустойчивостью по отношению к диспропорционированию на простое вещество и высший фторид.

Строение галогенидов серы S_2F_2, SF_4, SF_6 и S_2F_{10} (табл. 11.6) согласуется с моделью ОЭПВО. Так, SF_4 имеет десять валентных электронов у атома S, два их которых образуют неподеленную пару в экваториальной позиции в тригональной бипирамиде. Ранее были приведены теоретические доказательства того, что связывающие молекулярные орбитали в SF_6 образованы в основном $3s$- и $3p$-орбиталями серы, а $3d$-орбитали играют незначительную роль (разд. 3.12). Это, по-видимому, верно и для SF_4 и S_2F_{10}.

[1] *Passmore J.*, Acc. Chem. Res., **22**, 234 (1989).

Гексафторид серы при комнатной температуре представляет собой газ. Интересным в его свойствах является то, что из-за пространственного экранирования атома S подавляются многие термодинамически возможные реакции, например гидролиз:

$$SF_6(г.) + 4H_2O(ж.) \longrightarrow 6HF(aq) + H_2SO_4(aq)$$

Менее стерически компактная молекула SeF_6 гидролизуется значительно легче и, вообще, намного более реакционноспособна, чем SF_6. Подобным образом менее пространственно экранированная молекула SF_4 достаточно активна и быстро подвергается частичному гидролизу:

$$SF_4 + H_2O \longrightarrow OSF_2 + 2HF$$

Фториды SF_4 и SeF_4 являются селективными фторирующими агентами для превращения $-COOH$ в $-CF_3$, а групп C=O и P=O в CF_2 и PF_2 соответственно:

$$2R_2CO + SF_4 \longrightarrow 2R_2CF_2 + SO_2$$

Существуют и другие галогениды халькогенов (табл. 11.6). Промышленное значение имеют хлориды серы. При взаимодействии расплавленной серы с Cl_2 образуется дихлорид дисеры S_2Cl_2 — токсичное вещество с неприятным запахом. При комнатной температуре это желтая жидкость (т. кип. = 138°C). Дихлорид дисеры и продукт его дальнейшего хлорирования — дихлорид серы SCl_2 (неустойчивая красная жидкость) производятся в больших масштабах для использования при вулканизации резины. В этом процессе образуются мостики из атомов S, которые связывают полимерные цепи, что способствует сохранению формы резиновых изделий.

Галогениды кислорода относительно неустойчивы, тогда как более тяжелые халькогены образуют большое число галогенидов. Основные их формулы EX_4 и EX_6. Бинарные соединения кислорода и галогенов не так многочислены и менее важны, чем соединения галогенов с серой, селеном и теллуром.

11.8. Кислород и оксиды *p*-элементов

Кислород ни в коем случае не является инертной молекулой, тем не менее многие его реакции проходят медленно (впервые на это было обращено внимание в разд. 6.4 в связи с перенапряжением). Например, раствор Fe^{2+} медленно окисляется на воздухе, хотя реакция термодинамически благоприятна.

Несколько факторов приводят к значительной энергии активации реакций кислорода. Один из них состоит в том, что со слабыми восстановителями одноэлектронный перенос к O_2 несколько невыгоден термодинамически:

$$O_2(г.) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow HO_2(г.) \qquad (E^\circ = -0{,}13\,В \text{ при pH 0})$$
$$O_2(г.) + e^- \longrightarrow O_2^-(aq) \qquad (E_B^\circ = -0{,}33\,В \text{ при pH 14})$$

Потенциалы одноэлектронных восстановителей должны превышать эти значения, чтобы реакция проходила с заметной скоростью. Во-вторых, молекула O_2 в основном состоянии, когда на π^*-орбиталях находится по одному электрону, не является ни эффективной кислотой, ни эффективным основанием Льюиса, и поэтому маловероятно ее вступление в реакции замещения с кислотами и основаниями Льюиса — соединениями элементов p-блока. И наконец, высокая энергия связи O_2 (497 кДж/моль) приводит к большой энергии активации тех реакций, которые проходят с диссоциацией молекулы. Радикальный цепной механизм в процессах горения при повышенных температурах позволяет найти путь реакции в обход некоторых активационных барьеров; радикальное окисление возможно также и в растворах.

Реакции дикислорода термодинамически благоприятны, но проходят медленно.

а) Пероксид водорода

Из диаграммы Фроста для кислорода видно, что пероксид водорода H_2O_2 является хорошим окислителем, но неустойчив к диспропорционированию (см. рис. 11.6). На практике, однако, пероксид водорода не очень лабилен и может существовать при умеренной температуре и в отсутствие следов некоторых ионов, действующих как катализаторы. Некоторую ясность относительно механизма реакции диспропорционирования внесло наблюдение, что эффективные катализаторы имеют стандартный электродный потенциал между +1,76 В (потенциал восстановления H_2O_2 в H_2O) и −1,03 В (потенциал восстановления O_2 до H_2O_2). Полагают, что ион-катализатор переходит попеременно из одной степени окисления в другую, при этом то окисляя, то восстанавливая H_2O_2 (рис. 11.7).

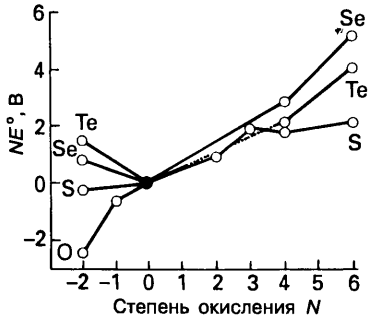


Рис. 11.6. Диаграмма Фроста для элементов группы кислорода в кислой среде. Степени окисления −2 соответствуют соединения H_2E, степени окисления −1 — H_2O_2. Положительные степени окисления относятся к оксидам или оксокислотам: для S(II) — это тиосульфат $S_2O_3^{2-}$, а для S(III) — гидродитионит $HO_2SSO_2^-$.

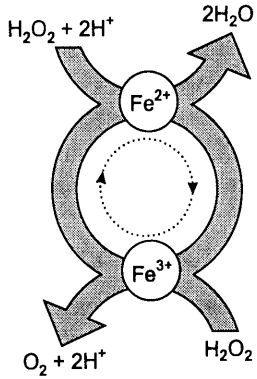


Рис. 11.7. Каталитический цикл разложения пероксида водорода в присутствии ионов железа.

Пероксид водорода чувствителен к диспропорционированию при повышенной температуре или в присутствии катализаторов.

Пример 11.5. ***Оценка способности иона катализировать диспропорционирование H_2O_2.***

Способен ли термодинамически ион Fe^{3+} катализировать разложение H_2O_2?

Ответ. Стандартный электродный потенциал восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} равен +0,77 В. Это значение находится между потенциалами восстановления H_2O_2 до H_2O (+1,76 В) и восстановления O_2 до H_2O_2 (−1,03 В), следовательно, можно ожидать каталитическое разложение. Можно проверить, что значения потенциалов благоприятны. Вычитание уравнения полуреакции и потенциала восстановления O_2 до H_2O_2 из соответствующего уравнения и потенциала восстановления Fe^{3+} приводит к

$$2Fe^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + O_2(г.) + 2H^+(aq) \quad (E^\circ = +1,80\text{ В})$$

Поскольку $E^\circ > 0$, реакция термодинамически возможна. Затем вычтем уравнение полуреакции и потенциал восстановления Fe^{3+} из уравнения и потенциала восстановления H_2O_2 до H_2O и получим:

$$2Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(ж.) \quad (E^\circ = +0,99\text{ В})$$

Эта реакция также может проходить самопроизвольно, следовательно, каталитическое разложение термодинамически возможно. В действительности скорость реакции также высока, и Fe^{3+} является высокоэффективным катализатором разложения пероксида водорода, и при его производстве прилагают большие усилия, чтобы свести к минимуму присутствие железа.

Вопрос 11.5. Определите, могут ли ионы Cl^- или Br^- быть катализаторами разложения H_2O_2.

б) Оксиды и оксогалогениды серы

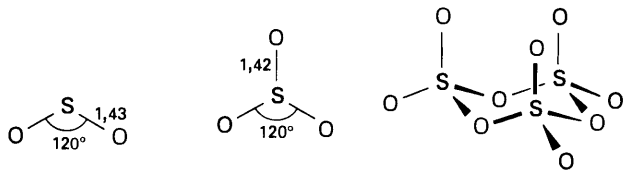
Молекулы двух наиболее распространенных оксидов серы — SO_2 (т. кип. = −10°C, (**23**)) и SO_3 (т. кип. = 44,8°C, (**24**)) — имеют в газовой фазе угловую и треугольную формы соответственно. Оба они кислоты Льюиса, в которых акцептором является атом S, но SO_3 намного более сильная и жесткая кислота. За счет этого при комнатной температуре SO_3 полимеризуется посредством кислородных мостиков (**25**).

Диоксид серы образует малоустойчивые комплексы с простыми основаниями Льюиса — соединениями элементов p-блока. Например, хотя SO_2 не образует прочного соединения с H_2O, но с более сильными основаниями Льюиса типа триметиламина и иона F^- такие соединения получены. Диоксид серы — хороший растворитель для веществ, обладающих кислотными свойствами (см. дополнение 11.1).

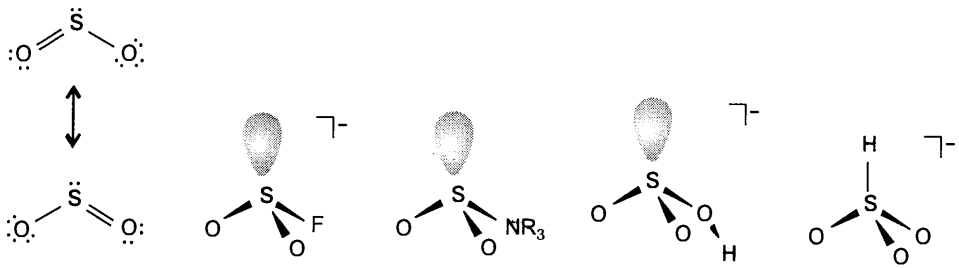
Пример 11.6. ***Определение строения и свойств комплексов SO_2.***

Предположите строение SO_2F^- и $(CH_3)_3NSO_2$ и предскажите их реакции с OH^-.

Ответ. Хотя льюисовская стуктура SO_2 (**26**) имеет электронный октет у атома S, этот атом может реагировать как кислота Льюиса (разд. 5.7). В обоих комплексах существует свободная пара электронов на атоме S, и четыре пары электронов



23 SO_2 (C_{2v}) **24** SO_3 (D_{3h}) **25** $(SO_3)_3$ (C_{3v})



26 SO_2 **27** $[SO_2F]^-$ **28** NR_3SO_2 **29** HSO_3^- **30** HSO_3^-, C_{3v}

образуют тригональную пирамиду вокруг атома S (**27** и **28**). Ион OH^- является более сильным основанием Льюиса, чем F^- и $(CH_3)_3N$, поэтому действие на оба соединения гидроксид-иона приведет к образованию гидросульфит-иона HSO_3^-, который может существовать в виде двух изомеров (**29**) и (**30**).

Вопрос 11.6. Приведите структуру Льюиса и точечную группу симметрии для частиц: а) SO_3 (г.); б) SO_3F^-.

Известно много оксогалогенидов халькогенов. Наиболее важными являются дигалогениды тионила OSX_2 и сульфурила O_2SX_2. Одним из лабораторных способов применения дихлорида тионила является получение безводных хлоридов металлов:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 6OSCl_2 \longrightarrow MgCl_2 + 6SO_2 + 12HCl$$

Существуют соединение $F_5TeOTeF_5$ и его селеновый аналог, а пентафтороокстеллурат-ион $OTeF_5^-$ — один из наиболее крупных анионов, который проявляет свойства очень слабого основания и высокую устойчивость к окислению. Соответственно его используют для стабилизации больших неустойчивых катионов. Например, комплекс Ag^+ с 1,2-дихлорэтеном можно выделить в виде соли $[Ag(C_2H_2Cl_2)][OTeF_5]$[1)].

Диоксид серы является слабой кислотой Льюиса по отношению к основаниям — соединениям элементов *p*-блока, а $OSCl_2$ применяется как осушающий агент. Анион $OTeF_5^-$ является очень слабым лигандом и не проявляет заметных окислительно-восстановительных свойств.

1) *Colsman M. R., Newbound T. D., Marshall L. J., Foirot M. D., Miller M. M., Wulfsburg G. P., Frey J. S., Anderson O. P., Strauss S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **112**, 2349 (1990).

Дополнение 11.1. ***Синтез в неводных растворителях***

Неводные растворители: жидкий аммиак, жидкий диоксид серы и серная кислота — имеют ряд интересных различий, поскольку их свойства изменяются от хороших оснований Льюиса, устойчивых к восстановлению (аммиак), до сильных кислот Брёнстеда, устойчивых к окислению (серная кислота).

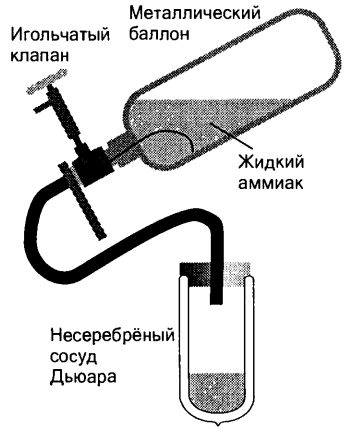


Рис. Д11.1. Перенос аммиака из баллона, находящегося под давлением. [*Jolly W. L.*, The synthesis and characterization of inorganic compounds. Weveland Press, Prospect Heights, 1991.]

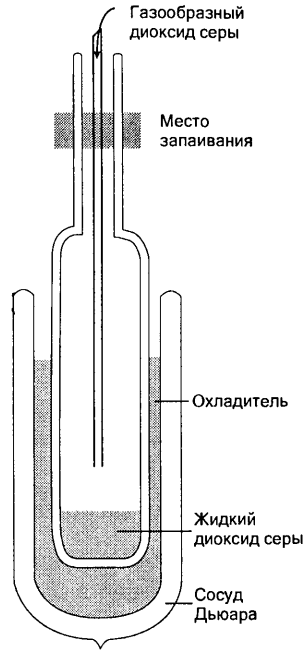


Рис. Д11.2. Конденсация диоксида серы в трубке Кариуса.

С жидким аммиаком (т. кип. = −33°C) и растворами в нем можно работать в открытых сосудах Дьюара в вытяжном шкафу (рис. Д11.1), в вакуумной системе, когда жидкость находится ниже температуры кипения, или — с большими предосторожностями — в запаянных толстостенных ампулах при комнатной температуре (давление пара аммиака при комнатной температуре составляет приблизительно 10 атм). Растворы *s*-металлов в аммиаке являются отличными восстановителями. Один из примеров их применения — получение комплексов никеля в необычной степени окисления +1 (здесь sol — аммиак):

$$2K(sol) + 2[Ni(CH_4)]^{2-}(sol) \longrightarrow [Ni_2(CN)_6]^{4-}(sol) + 2KCN(sol)$$

С жидким диоксидом серы (т. кип. = −10° C) работают так же, как с жидким аммиаком. Примером его использования является реакция

$$NH_2OH + SO_2(ж.) \longrightarrow H_2NSO_2OH$$

Эту реакцию проводят в запаянной толстостенной трубке из боросиликатного стекла, которую иногда называют трубкой Кариуса (рис. Д11.2). Гидроксиламин помещают внутрь трубки, а диоксид серы конденсируется в ней после охлаждения трубки приблизительно до −45°C. Затем трубка запаивается и нагревается до комнатной температуры за предохранительным экраном в вытяжном шкафу. При комнатной температуре реакция проходит в течение нескольких дней, потом ампулу охлаждают для уменьшения давления и вскрывают.

Серная кислота и раствор SO_3 в ней (олеум, содержащий пиросерную кислоту $H_2S_2O_7$) используются как окисляющая кислотная среда для получения полихалькоген-катионов:

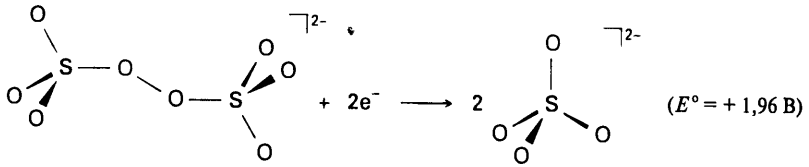
$$8Se + 5H_2SO_4 \longrightarrow Se_8^{2+} + 2H_3O^+ + 4HSO_4^- + SO_2$$

Рекомендуемая литература

Burgess W. M., Estes J. W., Inorg. Synth., **5**, 197 (1957).
Pass G., Sutcliffe H., Practical inorganic chemistry. Champan & Hall, London, 1974, p. 150.
Gillespie R. J., Passmore J., Acc. Chem. Res., **4**, 413 (1971).

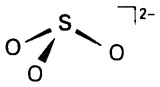
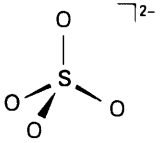
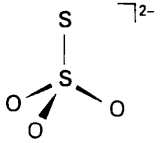
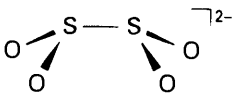
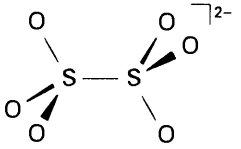
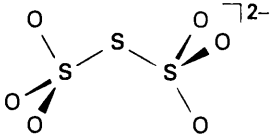
в) Окислительно-восстановительные свойства оксоанионов серы

Существует большое число оксоанионов серы (табл. 11.7), многие из них имеют важное значение в лабораторной практике и в промышленности. Пероксодисульфат-анион $O_3SOOSO_3^{2-}$, например, является удобным сильным окислителем:



Обычные степени окисления серы: −2, 0, +2, +4 и +6; существует также много соединений со связью S−S, в которых сера имеет нечетные и дробные средние степени окисления. Наиболее известным примером является тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$, в котором средняя степень окисления серы равна +2, но два атома серы имеют совершенно различное окружение. Термодинамические соотношения между частицами в различных степенях окисления представлены на диаграмме Фроста (рис. 11.6). Как и для многих других оксоанионов элементов *p*-блока, реакции соединений элементов в высшей степени окисления типа SO_4^{2-}, хотя и вероятны с точки зрения термодинамики, проходят очень медленно. Поскольку степень окисления серы в соединениях с одним атомом серы изменяется обычно на 2, можно предположить, что в механизме реакций играет

Таблица 11.7. Некоторые оксоанионы серы

Степень окисления	*Формула*	*Название*	*Строение*	*Примечания*
Один атом S				
+4	SO_3^{2-}	Сульфит		Основание, восстановитель
+6	SO_4^{2-}	Сульфат		Слабое основание
Два атома S				
+2	$S_2O_3^{2-}$	Тиосульфат		Мягкий восстановитель
+3	$S_2O_4^{2-}$	Дитионит		Сильный и удобный восстановитель
+5	$S_2O_6^{2-}$	Дитионат		Устойчив к окислению и восстановлению
Полисульфоксоанионы				
Разные	$S_nO_6^{2-}$ $3 \le n \le 20$	Тритионат $(n = 3)$		

роль перенос атома O. В некоторых случаях возможен радикальный механизм, как при окислении тиолов и спиртов пероксодисульфатом, когда разрывается связь O−O и образуется промежуточный радикал-анион SO_4^-.

Как было показано в разд. 6.3, значения pH растворов сильно влияют на окислительно-восстановительные свойства оксоанионов. Эта зависимость верна в большой степени и для SO_2 и SO_3^{2-}. Поскольку восстановление легче идет в кислой среде, то в этом случае соединения серы(IV) — хорошие окислители, с другой стороны, в щелочном растворе они восстановители:

$$SO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow S(тв.) + 2H_2O(ж.) \quad (E^\circ = +0{,}50\,В)$$
$$SO_4^{2-}(aq) + H_2O(ж.) + 4e^- \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + 2OH^-(aq) \quad (E_B^\circ = -0{,}94\,В)$$

Основной частицей в кислом растворе является SO_2, а не H_2SO_3 (разд. 5.9), но в более щелочном растворе присутствует ион HSO_3^- в виде равновесных форм $H{-}SO_3^-$ и $H{-}OSO_2^-$. Окислительные свойства SO_2 объясняют применение его в качестве слабого дезинфицирующего вещества и отбеливателя для пищевых продуктов, например сухофруктов и вин.

Оксоанионы селена и теллура представляют собой намного менее обширную группу соединений. С точки зрения термодинамики селеновая кислота — сильный окислитель:

$$SeO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2SeO_3(aq) + H_2O(ж.) \quad (E^\circ = +1,1\,В)$$

Однако подобно SO_4^{2-} и в соответствии с общим поведением оксоанионов элементов в высших степенях окисления SeO_4^{2-} восстанавливается, как правило, медленно. Теллуровая кислота присутствует в растворе в виде $Te(OH)_6$, а также $(HO)_2TeO_2$. Ее восстановление также термодинамически возможно, но кинетически замедленно.

Среди оксоанионов серы есть сильный восстановитель — сульфит-ион SO_3^{2-}, весьма неактивный сульфат-ион SO_4^{2-} и сильный окислитель — пероксодисульфат-ион $O_3SOOSO_3^{2-}$. Как и в случае серы, окислительно-восстановительные реакции оксоанионов селена и теллура часто проходят медленно.

11.9. Оксиды металлов

Молекула O_2 легко забирает электроны от металлов, образуя различные оксиды, содержащие анионы O^{2-} (оксид), O_2^- (надпероксид) и O_2^{2-} (пероксид). Несмотря на то что существование иона O^{2-} можно объяснить с точки зрения полностью заполненной валентной оболочки инертного газа, образование O^{2-}(г.) из O(г.) — сильно эндотермический процесс, и этот ион стабилизируется в твердом состоянии за счет энергии кристаллической решетки (разд. 2.12).

Щелочные и щелочноземельные металлы часто образуют пероксиды и надпероксиды (см. разд. 9.3), однако такие соединения для других металлов достаточно редки. Среди металлов только некоторые благородные металлы не образуют термодинамически устойчивые оксиды. Однако даже если объемная оксидная фаза не образуется, чистая на атомарном уровне поверхность металлов (ее можно получить только в сверхвысоком вакууме) быстро покрывается поверхностным слоем оксида под действием следов кислорода.

Важная особенность химических свойств оксидов металлов состоит в закономерном изменении их основности по Брёнстеду. Она высока, если ион металла имеет низкий заряд и большой радиус (низкие значения электростатического параметр ξ); по мере увеличения отношения заряда к радиусу (высокие значения ξ) происходит переход к амфотерным и кислотным свойствам. Эта закономерность была рассмотрена в разд. 5.5.

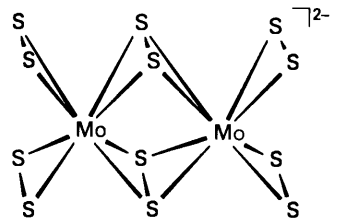
Закономерности в строении оксидов не так легко обобщить, но для оксидов металлов с низкими степенями окисления (+1, +2 и +3) оксид-ион обычно находится в позициях с высоким координационным числом. Так, оксиды с

ионами M^{2+} обычно имеют структуру NaCl ((6,6)-координация, разд. 2.9), оксиды с ионами M^{3+} (формула M_2O_3) часто имеют координацию (6,4), оксиды с формулой MO_2 обычно существуют в структуре рутила или флюорита (координация (6,3) и (8,4) соответственно). В другом предельном случае — MO_4 — соединения молекулярные, например тетраэдрическое соединение тетраоксид осмия OsO_4. В структуре оксидов металлов в высоких степенях окисления и оксидов элементов-неметаллов часто присутствуют кратные связи. Отклонение от простых структур обычно для оксидов *p*-металлов, где низкую симметрию окружения металла кислородом можно объяснить с точки зрения существования стереохимически активной неподеленной пары электронов, как в PbO (разд. 9.17). Другой часто встречающийся мотив в структуре оксидов неметаллов и некоторых металлов в высокой степени окисления — это мостики из атомов кислорода типа E–O–E в угловых и линейных структурах.

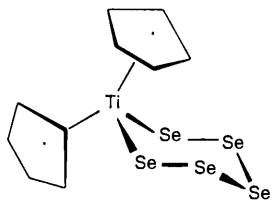
Оксиды металлов, содержащие ионы M^+ и M^{2+}, имеют основные свойства и характеризуются высокими координационными числами атомов кислорода. Оксиды металлов в промежуточных степенях окисления имеют более сложную структуру и являются амфотерными. Пероксиды и надпероксиды металлов образуются при взаимодействии O_2 со щелочными и щелочноземельными металлами. Концевые связи E=O и мостиковые E–O–E характерны для оксидов неметаллов и металлов в высоких степенях окисления.

11.10. Сульфиды, селениды и теллуриды металлов

Сульфид-, селенид- и теллурид-ион являются мягкими лигандами и часто встречаются в природе вместе в месторождениях меди и цинка. Как и кислород, селен и теллур могут быть мостиковыми лигандами между металлическими центрами[1]. Например, было обнаружено, что атомы S, Se и Te связывают два или три атома металла (**31**). Склонность к образованию кратных связей с атомами металлов в низких степенях окисления у серы, селена и теллура выше, чем у кислорода, который, как уже было отмечено, обычно образует связи M=O с металлами в высоких степенях окисления.



31 $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$

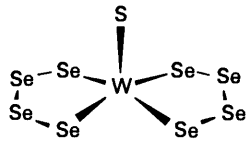


32 $[TiCp_2Se_5]$

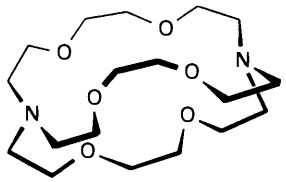
Как было показано в разд. 9.11, координационная химия серы очень разнообразна и включает как формальный анион S^{2-}, так и высокополимерные

[1] Обзор см. в [*Herrmann W. A.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **25**, 56 (1986)].

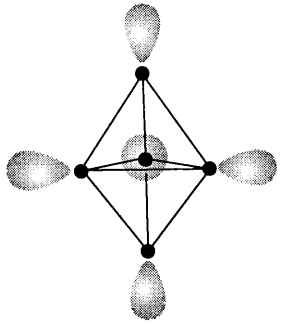
сульфидные анионы[1]. Сера образует полисульфидные ионы S_n^{2-}, где n меняется от 2 до 22, в то время как для селена и теллура известны только изолированные ионы Se_3^{2-} и Te_3^{2-} и комплексы более крупных полиселенидных и полителлуридных ионов с d-металлами типа $[TiCp_2Se_5]$ (**32**).



33 $[WS(Se_4)_2]$



34 2,2,2– криптанд



35

В полисульфидах, полиселенидах и полителлуридах электронная плотность концентрируется на концах цепей E_n^{2-}, что приводит к координации через концевые атомы, как показано в структурах (**32**) и (**33**).

Одноатомные и многоатомные сульфид-, селенид- и телллурид-ионы известны как дискретные анионы и как лиганды.

11.11. Соединения, содержащие циклы и кластеры p-элементов

Кластеры известны для элементов из разных частей периодической системы[2]. Уже обсуждались кластеры бора (бораны и карбораны, гл. 10) и кластеры, образованные d-металлами (гл. 7), последние встретятся снова в гл. 16. В этом разделе внимание сконцентрировано на кластерах, образованных тяжелыми p-элементами. Эти кластеры часто называют безлигандными кластерами, так как обычно они не имеют присоединенных групп и имеют формулу E_n, как у P_4. Многие кластеры p-элементов — ионы.

а) Анионные кластеры

Некоторые металлы и твердые неметаллы p-блока реагируют со щелочными металлами, давая соединения типа K_2Pb_5. Такие соединения были исследованы немецким ученым Эдуардом Цинтлем в 1930-х гг., он нашел, что некоторые из них можно растворить в жидком аммиаке — хорошем растворителе для

[1] Дополнительные примеры даны в статье [*Muller A.*, Coord. Chem. Rev., **46**, 245 (1982)].

[2] *Corbet J. D.*, Chem. Rev., **85**, 383 (1985); *von Schnering H. G.*, Angew. Chem., Intl. Ed. Engl., **20**, 33 (1981); Rings, polymers, and clusters of main group elements, ed. A. H. Cowley, ACS Symposium Series, no 232. American Chemical Society, Washington DC, 1983; Chemistry, structure and bonding of Zintl phases and ions, ed. S. M. Kauzlarich. VCH, Weinheim, 1996.

сильных восстановителей. Эти полиатомные кластеры часто называют **ионами Цинтля.** Было найдено, что с помощью комплексования катиона щелочного металла 2,2,2-криптандом (**34**) в растворе этилендиамина (en) удается получить соединения, которые можно кристаллизовать и исследовать рентгенографически. Криптанд захватывает ион щелочного металла, и таким образом получается большой комплексный катион:

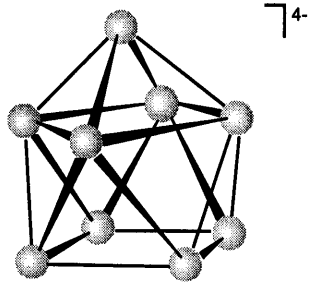
$$K_2Pb_5 + 2\text{crypt} \xrightarrow{\text{en},50^\circ\text{C}} [K(\text{crypt})]_2[Pb_5]$$

Устойчивость продукта обусловлена стабилизационным эффектом, который большой катион оказывает на большой анион. Такой метод привел к получению различных восстановленных соединений, которые были охарактеризованы в твердом состоянии рентгенографическими методами и в некоторых случаях в растворе методом ЯМР.

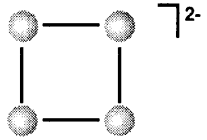
Введенные для боранов и карборанов (разд. 10.3) правила корреляции числа скелетных электронов и формы кластера (правила Уэйда) применимы для многих безлигандных кластерных анионов p-элементов, и для определения их строения можно использовать табл. 10.5. Например, число валентных электронов в ионе Pb_5^{2-} равно $5 \cdot 4 = 20$ от атомов Pb и еще два от заряда иона, всего 22 электрона, или 11 пар. Из этих 11 пар по одной паре находится у каждого атома Pb, т. е. 5 пар электронов недоступны для связи, поскольку аналогично электронным парам групп B–H в боранах они направлены от каркаса (**35**). Таким образом, общее число пар скелетных электронов $11 - 5 = 6$. Это число согласуется с расчетом для пятиатомного ($n = 5$) *клозо*-кластера, а именно $5 + 1 = 6$.

Циклические и кластерные соединения известны для многих тяжелых p-элементов. Число валентных электронов и строение анионных кластеров элементов групп 14/IV и 15/V часто подчиняются правилам Уэйда.

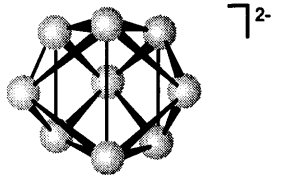
Пример 11.7. ***Взаимосвязь числа электронов и строения ионов Цинтля.***
Определите число электронов и тип структуры для ионов: а) Sn_9^{4-}; б) Bi_4^{2-} (ромбовидный).



36 Sn_9^{4-}



37 Bi_4^{2-} (D_{4h})



38 Ge_9^{2-}

Ответ. а) Ион Sn_9^{4-} содержит $4 \cdot 9 + 4 = 40$ валентных электронов, т. е. 20 пар. Вычитание одной несвязывающей пары на каждый атом (всего 9) дает 11 пар, которые соответствуют числу, ожидаемому для *нидо*-кластеров. Таким образом,

данный ион представляет собой усеченный дельтаэдр M_{10}, относящийся к типу *нидо*-кластеров (**36**). б) Анион Bi_4^{2-} содержит $(4 \cdot 5) + 2 - (4 \cdot 2) = 14$ скелетных электронов, или 7 пар. Подсчет предполагает *арахно*-кластер, но он имеет строение плоского квадрата, а не предполагаемую форму бабочки (**37**); обратите внимание на изоэлектронный ион Se_4^{2+}, представленный ниже.

Вопрос 11.7. Определите тип кластера с помощью подсчета электронов для Ge_9^{2-} и посмотрите, согласуется ли ваше утверждение с реальной структурой иона (**38**).

б) Поликатионы

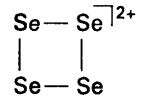
Получено много соединений *p*-элементов, содержащих катионы в виде цепей, колец и кластеров. Большинство из них содержат серу, селен и теллур, но они могут также содержать и другие элементы: от ртути из 12-й группы до галогенов из группы 17/VII. Поскольку такие катионы являются окислителями и кислотами Льюиса, условия их получения сильно отличаются от условий синтеза полианионов — сильных восстановителей. Например, для получения иона S_8^{2+} серу S_8 окисляют с помощью AsF_5 в среде жидкого диоксида серы:

$$S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_8][AsF_6]_2 + AsF_3$$

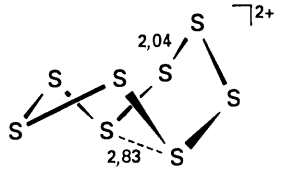
Для синтеза Se_4^{2+} из селена используется такой растворитель с сильными кислотными свойствами, как фторсульфоновая кислота, и такой сильный окислитель, как пероксосоединение $S_2O_6F_2$ (FO_2SOOSO_2F):

$$4Se + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} [Se_4][SO_3F]_2$$

Катион Se_4^{2+} имеет плоско-квадратное строение (**39**). С точки зрения метода молекулярных орбиталей этот квадратный катион обладает замкнутой конфигурацией, в которой делокализованные связывающая a_{1g} и несвязывающие e_g π-орбитали заполнены, а более высокая по энергии разрыхляющая орбиталь свободна (рис. 11.8). Напротив, строение большинства систем из более крупных колец можно объяснить на основании локализованных (2c–2e)-связей. Для таких больших колец удаление двух электронов приводит к образованию дополнительной (2c–2e)-связи, таким образом, сохраняется число электронов, локализованных на каждом атоме. Это изменение хорошо видно при окислении S_8 до S_8^{2+} (**40**). Рентгеноструктурные исследования монокристаллов показали,



39 Se_4^{2+}



40 S_8^{2+}

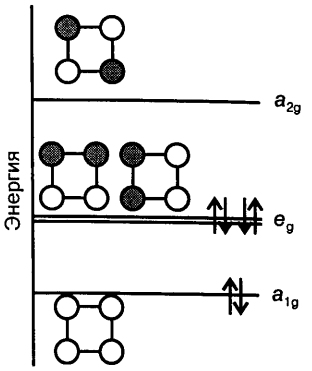


Рис. 11.8. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей катиона Se_4^{2+}.

что трансаннулярная связь (связь через кольцо) в S_8^{2+} длиннее по сравнению с другими связями. Длинные трансаннулярные связи обычны для такого типа соединений.

Многоатомные катионы серы и селена можно получить при действии на простые вещества мягких окислителей в сильнокислой среде.

в) Нейтральные гетероатомные циклы и кластеры

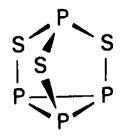
Молекула P_4 — хороший пример кластера, который может быть описан с помощью локализованных (2c–2e)-связей. Оказалось, что структуры некоторых производных халькогенов родственны P_4, поскольку атомы внедряются по связям P–P, давая аналоги соединений P_4O_n, которые уже описаны. Представителями подобных соединений серы являются P_4S_3 (**41**), который, по-видимому, не имеет кислородных аналогов, и P_4S_{10}, аналог P_4O_{10} (**12**).

Соединения серы с азотом имеют структуру, которую можно сопоставить со структурой описанных выше поликатионов. Первым известным примером был светлый желто-оранжевый тетранитрид тетрасеры S_4N_4 (**42**), который достаточно легко получается при пропускании аммиака через раствор SCl_2:

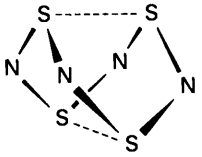
$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + S_8 + 12NH_4Cl$$

Это соединение термодинамически неустойчиво ($\Delta_f G^\circ = +536$ кДж/моль) и может разлагаться со взрывом. Молекула представляет собой восьмичленное кольцо с четырьмя атомами N, лежащими в одной плоскости, и мостиковыми атомами S, находящимися над и под плоскостью. Короткое расстояние S–S (2,58 Å) указывает, что существует слабое взаимодействие между парами атомов серы. Кислоты Льюиса типа BF_3, SbF_5 и SO_3 образуют комплексы (1:1) с одним из атомов азота, в этом процессе кольцо S_4N_4 меняет форму (**43**).

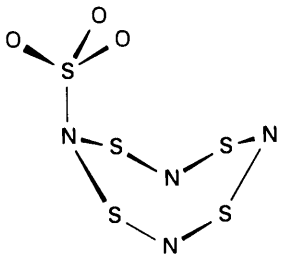
Динитрид дисеры S_2N_2 (**44**) образуется (вместе с Ag_2S и N_2) при пропускании паров S_4N_4 над нагретыми серебряными нитями. При температуре выше комнатной это еще более взрывоопасное вещество, чем его предшественник. Если выдержать динитрид дисеры в течение нескольких дней при температуре 0°C, он превращается в полимерное соединение бронзового цвета состава



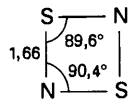
41 P_4S_3



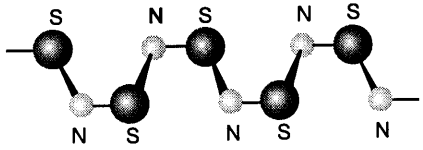
42 S_4N_4



43 $S_4N_4SO_3$



44 S_2N_2



45 $(SN)_n$

$(SN)_n$ (**45**). Цепи имеют зигзагообразную форму, соединение обладает металлической проводимостью вдоль оси цепей. Ниже 0,3 K этот полимер является сверхпроводником. Открытие сверхпроводимости у этого соединения чрезвычайно важно, так как это первый пример таких свойств у вещества, не имеющего в своем составе атомов металла.

Нейтральные гетероатомные кластерные и циклические соединения элементов *p*-блока включают P_4S_{10} и циклический S_4N_4. Динитрид дисеры S_2N_2 превращается в полимер $(SN)_n$, который при очень низких температурах является сверхпроводником.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Emsley J., Hall D., The chemistry of phosphorus. Harper & Row, New York, 1976.

Corbridge D. E. C., Phosphorus. Elsevier, New York, 1980. Vol. 1, Phosphorus compounds; Vol. 2, Organophosphorus compounds.

Heal H. G., The inorganic heterocyclic chemistry of sulfur, nitrogen, and phosphorus. Academic Press, New York, 1980.

Bard A. J., Parsons R., Jordan J., Standard potentials in aqueous solution. Dekker, New York, 1985. Обратите особое внимание на гл. 4, 6 и 9. Помимо обсуждения термодинамических данных, эти главы содержат качественную информацию о скоростях реакций.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М. Мир, т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988. Особое внимание обратите на гл. 11, 12 и 16–20.

Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals, ed. Martell A. E., Sawyer D. T. Plenum, New York, 1988. Эта книга представляет собой сборник обзорных статей по комплексам O_2 и активации O_2 комплексами.

Sawyer D. T., Oxygen chemistry, Oxford University Press, New York, 1991.

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York 1991 et seq. Поскольку соединения азота, кислорода, фосфора и серы имеют большое значение для промышленности, эта энциклопедия уделяет им много внимания, в частности в следующих томах: т. 15 — азотная кислота, нитриды, азот и связывание азота; т. 16 — кислород и озон; т. 17 — фосфорная кислота, фосфаты, фосфор, фосфиды, соединения фосфора и пероксиды; т. 22 — сера, получение серы, серная кислота, триоксид серы и соединения серы.

УПРАЖНЕНИЯ

11.1 Перечислите элементы групп 15/V и 16/VI и укажите те из них, которые являются: а) двухатомными газами; б) неметаллами; в) неметаллами, обладающими некоторым сходством с металлами (металлоидами); г) истинными металлами. Укажите элементы, которые не имеют максимальной для этой группы степени окисления, и те, у которых проявляется эффект инертной пары.

11.2 Напишите полные уравнения реакций каждой стадии синтеза H_3PO_4 из гидроксиапатита для получения а) высокочистого продукта; б) фосфорной кислоты для производства удобрений. в) Объясните большую разницу в стоимости этих двух методов.

11.3 Аммиак можно получить а) гидролизом Li_3N или б) восстановлением при высокой температуре и давлении азота N_2 водородом H_2. Напишите уравнения реакций для каждого метода, исходя из Li, N_2 и H_2. в) Объясните меньшую стоимость второго метода.

11.4 Сравните и найдите различия в формулах и устойчивости хлоридов азота и фосфора в разных степенях окисления.

11.5 Используйте структуры Льюиса и модель ОЭПВО для предсказания возможного строения: а) PCl_4^+; б) PCl_4^-; в) $AsCl_5$.

11.6 Напишите уравнения и назовите продукты следующих химических реакций: а) окисление P_4 избытком кислорода; б) взаимодействие продукта из пункта (а) с избытком воды.

11.7 Выберите из перечисленных частиц изоэлектронные: O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-}, N_2, NO, NO^+, CN^- и $N_2H_5^+$. В каждой группе изоэлектронных частиц сравните окислительную способность и основность по Льюису.

11.8 Приведите формулы и названия углеродсодержащих молекул или ионов, которые изоэлектронны и изоструктурны а) NO_3^-; б) NO_2^-; в) N_2O_4; г) N_2; д) NH_3.

11.9 Напишите уравнения реакций получения следующих соединений, исходя из NH_3(г.) и других реагентов по вашему выбору, укажите условия проведения реакций: а) HNO_3; б) NO_2^-; в) NH_2OH; г) N_3^-.

11.10 Напишите уравнение химической реакции, соответствующее стандартной энтальпии образования P_4O_{10}(тв.). Подробно укажите структуру, физическое состояние (тв., ж. или г.) и аллотропную форму реагентов. Отличается ли выбор какого-нибудь из этих реагентов от обычно принятой практики использования наиболее устойчивой формы простого вещества?

11.11 Без использования текста нарисуйте в общем виде диаграммы Фроста для фосфора (степени окисления от 0 до +5) и висмута (от 0 до +5) в кислой среде и сравните относительную устойчивость соединений этих элементов в степенях окисления +3 и +5.

11.12 Быстрее или медленнее проходят обычно реакции NO_2^- в качестве окислителя при уменьшении pH? Приведите механизм реакции, объясняющий зависимость окислительной способности NO_2^- от pH.

11.13 При смешении эквивалентных объемов NO и воздуха при атмосферном давлении реакция образования NO_2 и N_2O_4 проходит быстро. Однако оксид азота из выхлопных газов автомобиля, в которых он присутствует в миллионных долях, реагирует с воздухом медленно. Дайте объяснение этому факту с точки зрения уравнения скорости и возможного механизма реакции.

11.14 Напишите уравнения химических реакций PCl_5 со следующими реагентами и опишите строение получившихся продуктов: а) вода (1:1); б) вода в избытке; в) $AlCl_3$; г) NH_4Cl.

11.15 Используя стандартные электродные потенциалы (приложение 2), рассчитайте стандартный потенциал реакции H_3PO_2 с Cu^{2+}. Как используют ионы HPO_3^{2-} и $H_2PO_2^-$: как окислители или восстановители?

11.16 а) Используйте стандартные электродные потенциалы (приложение 2) для расчета стандартного потенциала реакций диспропорционирования H_2O_2 и HO_2 в кислой среде. б) Является ли ион Cr^{2+} подходящим катализатором для реакции диспропорционирования H_2O_2? в) На основании диаграммы Латимера для кислой среды

$$O_2 \xrightarrow{-0{,}13} HO_2 \xrightarrow{1{,}51} H_2O_2$$

рассчитайте $\Delta_f G^\circ$ реакции диспропорционирования надпероксида водорода HO_2 на O_2 и H_2O_2 и сравните результат со значением для диспропорционирования H_2O_2.

11.17 Какой из растворителей — этилендиамин (основание и восстановитель) или SO_2 (кислотный и окислитель) — не должен реагировать с а) Na_2S_4; б) K_2Te_3; в) $Cd_2(Al_2Cl_7)_2$? Ответ поясните.

11.18 Расположите следующие ионы в порядке от самого сильного восстановителя к самому лучшему окислителю и напишите уравнения возможных реакций, характеризующих сильнейшие восстановитель и окислитель: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $O_3SO_2SO_3^{2-}$.

11.19 а) Приведите формулу для частиц Te(VI) в кислом водном растворе и сравните ее с формулой для частиц S(VI). б) Предложите возможное объяснение этого различия. в) Если эта закономерность существует в группе 15/V, укажите и опишите ее.

11.20 Используя изоэлектронные аналогии, определите структуры а) Sb_4^{2-}; б) P_7^{3-}. Опишите связь в этих ионах.

ЗАДАНИЯ

11.1 Тетраэдрическая молекула P_4 может быть описана в терминах локализованных (2c–2e)-связей. Определите число скелетных валентных электронов и на основании этого решите, к какому типу относится P_4 — *клозо*, *нидо* или *арахно*. Если это не *клозо*-структура, определите родственный полиэдр, из которого можно получить структуру P_4 удалением одной или нескольких вершин.

11.2 Вследствие того что процессы на электродах в большинстве окислительно-восстановительных реакций соединений азота проходят медленно, их потенциалы нельзя измерить в электрохимических ячейках. Вместо этого их надо определять из других термодинамических данных. Проиллюстрируйте, как использовать $\Delta_f G^\circ(NH_3, aq) = -26{,}5$ кДж/моль для расчета стандартного электродного потенциала пары N_2/NH_3 в щелочном водном растворе.

11.3 Исправьте неточности в следующих утверждениях и после исправления приведите примеры, иллюстрирующие каждое утверждение. а) Элементы из середины групп 15/V и 16/VI легче окислить до высшей (для этой группы) степени окисления, чем самые легкие и самые тяжелые члены этих групп. б) Основное состояние O_2 является триплетным, и кислород способен к электрофильной атаке на диен по типу реакции Дильса— Альдера. в) Диффузия озона из стратосферы в тропосферу представляет главную проблему окружающей среды. г) Исходным веществом для получения нитрита натрия является аммиак.

11.4 Результаты изучения механизма реакции между хлорамином и сульфитом были опубликованы в [*Yiin B. S., Walker D. M., Margerum D. W.*, Inorg. Chem., **26**, 3435 (1987)]. Обобщите наблюдаемые уравнения скорости реакции и предлагаемый механизм. На основании предложенного механизма объясните, почему $SO_2(OH)^-$ и HSO_3^- реагируют с разной скоростью. Объясните, почему невозможно различить реакционную способность $SO_2(OH)^-$ и HSO_3^-.

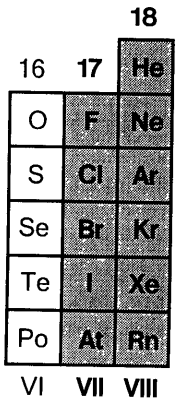
11.5 Описаны соединения, содержащие пятикоординационный азот [*Frohmann A., Riede J., Schmidbaur H.*, Nature, **345**, 140 (1990)]. Опишите: а) синтез; б) строение этого соединения; в) связь в этом соединении.

11.6 Тетраметилтеллур $Te(CH_3)_4$ был получен в 1989 г. [*Gedrige R. W., Harris D. C., Higa K. R., Nissan R. A.*, Organometallics, **8**, 2817 (1989)], и вскоре после этого было синтезировано гексаметильное соединение [*Ahmed L., Morrison J.A.*, J. Am. Chem. Soc., **112**, 7411 (1990)]. Объясните, почему эти соединения столь необычны, напишите уравнения реакций их получения и поразмышляйте, почему эти процессы оказались успешны, а также почему реакция TeF_4 с метиллитием не привела к получению тетраметилтеллура.

11.7 Связь в плоском квадратном ионе Se_4^{2+} кратко описана в разд. 11.12. Дайте более детальное описание с помощью расчетов по расширенному методу Хюккеля с длиной связи S–S 2,0 Å (рекомендована сера, так как для нее соответствующие параметры более надежны, чем для селена)[1]. На основании полученных результатов: а) нарисуйте диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей; б) определите симметрию каждого уровня; в) нарисуйте схематически высшую по энергии молекулярную орбиталь. Обладает ли предсказанная молекула замкнутой электронной оболочкой?

[1] *Jean Y., Volatron F., Burdett J.*, An introduction to molecular orbitals. Oxford University Press, 1993, p. 60.

12 ГАЛОГЕНЫ И БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ



Данная глава посвящена двум последним группам p-блока; многие теоретические положения, которые были полезны при обсуждении предыдущих двух групп, остаются важными и здесь. Например, модель ОЭПВО можно использовать для предсказания формы многочисленных молекул, которые галогены образуют между собой, с кислородом и благородными газами. Как и оксоанионы элементов групп 15/V и 16/VI, оксоанионы галогенов и ксенона являются окислителями, и реакции часто проходят с переносом атомов. Еще одна общая черта этих групп проявляется в соответствии между степенью окисления центрального атома и скоростью окислительно-восстановительных реакций. Большинство галогенов демонстрируют широкий спектр степеней окисления; более того, в результате такого многообразия, а также из-за относительно слабой связи галоген—галоген в двухатомных молекулах простых веществ реакции дигалогенов достаточно быстрые. Круг соединений благородных газов значительно менее обширный, чем у галогенов, но существует много общего в строении соединений элементов этих двух групп.

Галогены — элементы группы 17/VII — относятся к наиболее реакционноспособным неметаллам; тогда как **благородные газы**, их соседи из группы 18/VIII, — к наименее реакционноспособным. Вопреки такому различию существует сходство между двумя группами, в частности в строении их соединений. Эти две группы объединяет еще и то, что первыми полученными соединениями ксенона были фториды, и эти фториды чаще всего используют в качестве исходных веществ при синтезе других соединений благородных газов.

Химические свойства галогенов очень разнообразны и уже упоминались неоднократно раньше. В этой главе основное внимание уделяется их общим чертам и особенно закономерностям в пределах группы.

Таблица 12.1. Свойства атомов галогенов и благородных газов

Элемент	*Энтальпия ионизации, кДж/моль*	*Сродство к электрону, кДж/моль*	$\chi_{\text{П}}$	*Ионный радиус, Å*	*Обычные степени окисления*
Галогены					
F	1687	334	3,98	1,17	−1
Cl	1257	355	3,16	1,67	−1, 1, 3, 5, 7
Br	1146	325	2,96	1,82	−1, 1, 3, 5
At		270			
Благородные газы					
He	2378	−48			0
Ne	2087	−120			0
Ar	1527	−96			0
Kr	1357	−96			0, 2
Xe	1177	−77	2,6		0, 2, 4, 6, 8
Rn	1043				

Лит. источники те же, что в табл. 11.1, электроотрицательность Xe взята из [*Allen L. C., Huheey J. E.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1523 (1980)].

ЭЛЕМЕНТЫ

Свойства атомов галогенов и благородных газов приведены в табл. 12.1. Их отличительной чертой является высокая энергия ионизации, а для галогенов — высокие электроотрицательность и сродство к электрону. Высокое сродство к электрону объясняется тем, что принимаемый электрон может занять орбиталь незаполненной валентной оболочки и испытывает сильное притяжение со стороны ядра: напомним, что $Z_{\text{эфф}}$ значительно увеличивается вдоль периода (разд. 1.6). Сродство к электрону благородных газов отрицательно, потому что их валентная оболочка заполнена и входящий электрон занимает орбиталь нового уровня.

Как уже было отмечено при обсуждении предыдущих групп p-блока, первые элементы каждой группы по свойствам и строению сильно отличаются от своих более тяжелых аналогов. Для галогенов аномалии менее значительны, наиболее заметное отличие фтора состоит в том, что он имеет более низкое сродство к электрону, чем хлор. Интуитивно кажется, что это противоречит высокой электроотрицательности фтора, но причина кроется в сильном электрон-электронном отталкивании в компактном атоме F в отличие от более крупного атома Cl. Вопреки такому различию в величине сродства к электрону энтальпия образования фторидов металлов обычно значительно больше, чем хлоридов. Объяснить этот факт можно тем, что низкое сродство к электрону фтора в большой степени компенсируется высокой энтальпией кристаллической решетки ионных соединений, содержащих маленький ион F^- (рис. 12.1), и прочностью связи в ковалентных соединениях (например, во фторидах металлов в высокой степени окисления).

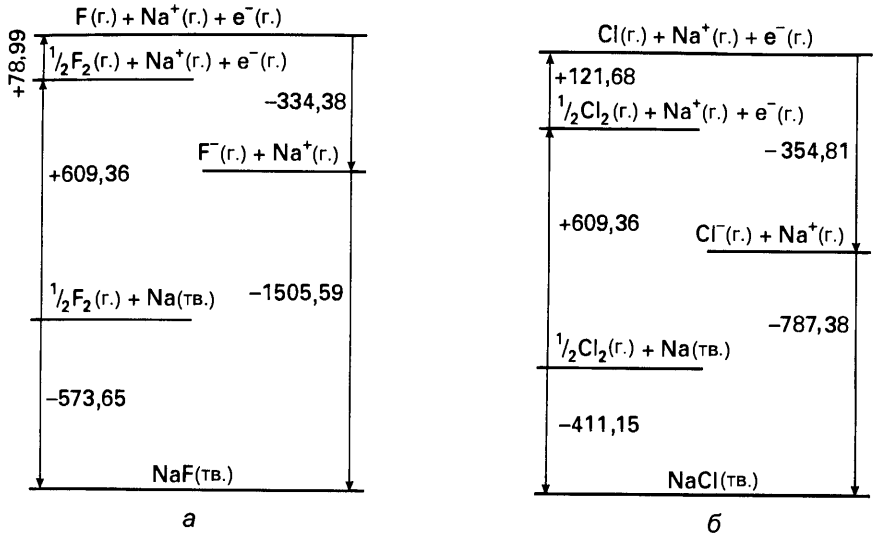


Рис. 12.1. Термохимические циклы для фторида натрия (*а*) и для хлорида натрия (*б*) (значения даны в кДж/моль).

Поскольку фтор является самым электроотрицательным элементом, он никогда не проявляет положительных степеней окисления (за исключением F_2^+ — промежуточной частицы в газовой фазе). Все остальные галогены (возможно, кроме астата), встречаются в степенях окисления от -1 до $+7$. Недостаток информации о химических свойствах астата вызван отсутствием у него стабильных изотопов и сравнительно коротким периодом полураспада (8,3 ч) наиболее долгоживущего изотопа. Из-за короткого периода полураспада растворы, содержащие астат, очень радиоактивны, и поэтому их можно исследовать только в очень разбавленном состоянии. Астат существует в виде аниона At^- и оксоанионов At(I) и At(III); соединения At(VII) пока не получены.

Среди благородных газов наибольшее разнообразие химических свойств демонстрирует ксенон. Наиболее важными ненулевыми степенями окисления ксенона являются $+2$, $+4$ и $+6$, известны соединения со связями Xe–F, Xe–O, Xe–N и Xe–C. Химические свойства более легкого соседа ксенона — криптона значительно менее разнообразны. Изучение химии радона, как и астата, затруднено из-за его высокой радиоактивности.

За исключением фтора и сильно радиоактивного астата, галогены проявляют степени окисления от -1 до $+7$. Маленький и очень электроотрицательный атом фтора эффективен как окислитель многих элементов до высоких степеней окисления. Среди благородных газов ксенон образует ряд соединений с фтором и кислородом.

ГАЛОГЕНЫ (ГРУППА 17/VII)

Вследствие высокой электроотрицательности и распространенности легких галогенов их соединения важны практически во всех областях химии, и свойства их соединений обсуждаются на протяжении всей книги. В этой главе основное внимание уделено галогенам как таковым, межгалогенным соединениям и оксидам галогенов.

12.1. Распространенность элементов и получение простых веществ

Галогены настолько реакционноспособны, что встречаются в природе только в виде соединений. Их распространенность в земной коре уменьшается при увеличении атомного радиуса от фтора к иоду. Все дигалогены (за исключением радиоактивного At_2) производят в промышленных масштабах, причем хлор получают в значительно бóльших количествах, чем фтор. Хлор широко применяется в промышленности для получения хлорированных углеводородов и в тех случаях, когда необходим эффективный окислитель (в том числе отбеливание и очистка воды). Однако рассматривается вопрос о прекращении такой практики, поскольку некоторые органические соединения хлора являются канцерогенами, а хлоруглероды участвуют в разрушении озона в стратосфере.

В природе эти элементы встречаются в основном в виде галогенидов, но наиболее легко окисляющийся элемент — иод также находится в виде иодата натрия или калия в месторождениях нитратов щелочных металлов. Поскольку многие хлориды, бромиды и иодиды растворимы, эти анионы присутствуют в океане и природных рассолах. Основной источник фтора — фторид кальция, который очень малорастворим и находится в осадочных породах (как *флюорит* CaF_2).

Основным способом получения простых веществ является окисление галогенидов (разд. 6.2). Высокие положительные стандартные электродные потенциалы $E°(F_2/F^-) = +2{,}87$ В и $E°(Cl_2/Cl^-) = +1{,}36$ В показывают, что окислить ионы F^- и Cl^- можно только сильными окислителями. В промышленности возможно только электролитическое окисление. Водный раствор нельзя использовать при получении фтора, поскольку вода окисляется при значительно более низком потенциале (+1,23 В) и образующийся фтор стал бы быстро реагировать с водой. Большую часть XIX в. не удавалось получить элементарный фтор, только в 1886 г. французский химик Анри Муассан получил его электролизом раствора фторида калия в жидком фтористом водороде, используя ячейку, очень похожую на те, что используются и сейчас (рис. 12.2).

В промышленности хлор в основном получают электролизом водного раствора хлорида натрия в специальных электролизерах (рис. 12.3). При этом протекают следующие полуреакции:

полуреакция на аноде: $2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(г.) + 2e^-$

полуреакция на катоде: $2H_2O(ж.) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(aq) + H_2(г.)$

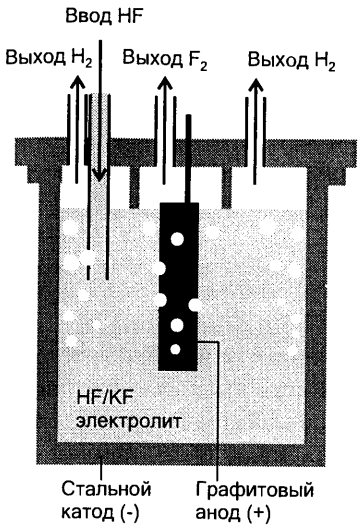


Рис. 12.2. Схематическое изображение электролитической ячейки для получения фтора из фторида калия, растворенного в жидком фтористом водороде.

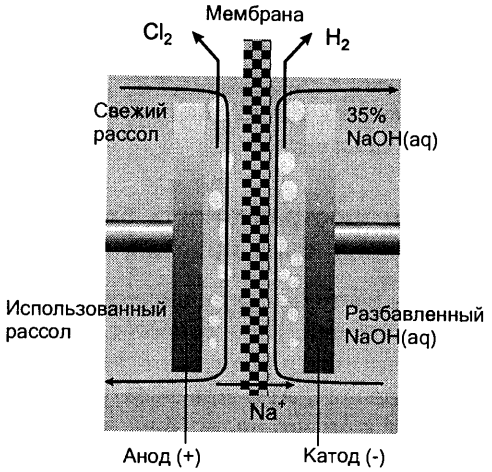


Рис. 12.3. Схематическое изображение современного электролизера для производства хлора с использованием катионообменной мембраны, которая высокопроницаема для иона Na^+ и почти непроницаема для ионов Cl^- и OH^-.

Окисление воды на аноде подавляется использованием такого материала электрода, который имеет более высокое перенапряжение по отношению к O_2, чем к Cl_2. Лучшим материалом анода оказался RuO_2 (см. гл. 17).

В современных электролизерах катодное и анодное пространства разделены полимерной ионообменной мембраной. Мембрана может обменивать катионы и поэтому позволяет ионам Na^+ переходить из анодного пространства в катодное. Переход катионов поддерживает электронейтральность в обеих частях электролизера, так как в течение электролиза отрицательные ионы удаляются от анода (превращение $2Cl^-$ в Cl_2) и накапливаются у катода (образование OH^-). Перемещение OH^- в противоположную сторону могло бы тоже поддерживать электронейтральность, но ион OH^- реагировал бы с Cl_2 и сводил на нет весь результат. Миграция гидроксид-иона не происходит, так как мембрана не обменивает анионы[1]. Мембраны изготавливают из фторированных полимеров. Фторирование защищает мембраны, потому что связь C–F устойчива

[1] С точки зрения электростатических взаимодействий кажется маловероятным, чтобы ион OH^- мигрировал от положительного электрода к отрицательному. Однако, следует помнить, что растворенное вещество диффундирует из области с большой концентрацией в область с меньшей концентрацией; см. [*Atkins P.W.*, Physical chemistry. Oxford University Press and W.H. Freeman, 1998]. Даже то, что мембрана сделана из катионообменного материала, не предотвращает полностью диффузию иона Cl^- в пространство отрицательного электрода.

как к действию сильного окислителя — хлора, так и сильного нуклеофила — иона OH^-.

Бром получают химическим окислением бромид-иона, находящегося в морской воде. Подобный процесс используется и для получения иода из природных рассолов, богатых I^--ионом. В качестве окислителя в обоих процессах используют хлор, обладающий более сильными окислительными свойствами, а образующиеся Br_2 и I_2 удаляются из раствора потоком воздуха:

$$Cl_2(г.) + 2X^-(aq) \xrightarrow{\text{воздух}} 2Cl^-(aq) + X_2(г.) \quad (X = Br \text{ или } I)$$

Фтор, хлор и бром получают электрохимическим окислением галогенидов металлов; для окисления Br^- и I^- до соответствующих дигалогенов используют хлор.

Пример 12.1. ***Получение брома из рассола.***

Приведите уравнение химической реакции и потенциал для процесса промышленного превращения Br^- из рассола в Br_2. Покажите, что с термодинамической точки зрения бромид может быть окислен до Br_2 кислородом, и объясните, почему O_2 не используется для этих целей.

Ответ. Для окисления Br^- используется хлор:

$$Cl_2(г.) + 2Br^-(aq) \longrightarrow 2Cl(aq) + Br_2(г.) \quad (E^\circ = +0{,}26 \text{ В})$$

и образующийся летучий Br_2 удаляется потоком воздуха. Кислород мог бы подойти термодинамически для осуществления этой реакции в кислом растворе:

$$O_2(г.) + 4Br^-(aq) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(ж.) + 2Br_2(ж.) \quad (E^\circ = +0{,}16 \text{ В})$$

Но эта реакция невыгодна при pH 7, так как $E = -0{,}15$ В. Даже если эта реакция термодинамически выгодна в кислых растворах, сомнительно, что скорость будет достаточной, поскольку реакции с участием O_2 связаны с перенапряжением приблизительно 0,6 В (разд. 6.4). И все же, если с кинетической точки зрения эта реакция возможна, то процесс был бы непривлекательным из-за стоимости, связанной с подкислением большого количества рассола и последующей нейтрализацией продукта.

Вопрос 12.1. Одним из источников иода является иодат натрия $NaIO_3$. Какой восстановитель, $SO_2(aq)$ или $Sn^{2+}(aq)$, кажется вам наиболее приемлемым с точки зрения термодинамики и стоимости? Стандартные электродные потенциалы даны в приложении 2.

12.2. Закономерности в изменении свойств

В отличие от строения простых веществ элементов предыдущих групп p-блока строение молекул галогенов очень похоже. Они все двухатомные, и многие их свойства монотонно меняются вниз по группе. Например, наблюдается усиление металлического характера элементов в нижней части группы.

а) Строение и свойства молекул

Одним из наиболее замечательных физических свойств галогенов является их цвет. В газовой фазе он меняется от слабой окраски у фтора,

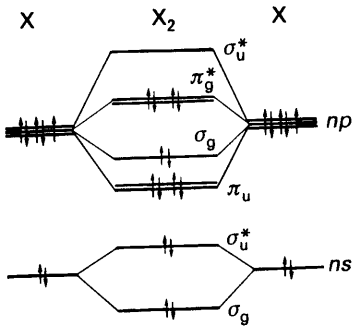


Рис. 12.4. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для Cl_2, Br_2 и I_2. Для F_2 π_u- и верхняя σ_g-орбитали расположены в обратном порядке.

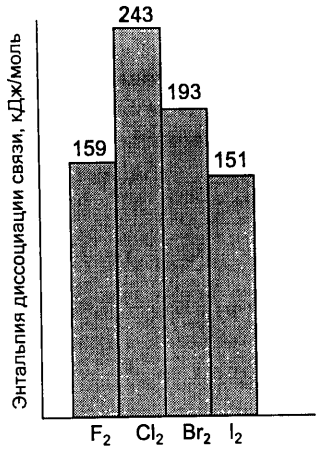


Рис. 12.5. Энтальпия диссоциации связи в молекулах галогенов.

через желтовато-зеленый у хлора и красно-коричневый у брома до пурпурного у иода. Смещение максимума поглощения в сторону бóльших длин волн отражает уменьшение разности энергий ВЗМО и НСМО при движении вниз по группе. Во всех случаях спектр оптического поглощения связан с переходами электронов с наивысших заполненных σ- и π^*-орбиталей на свободную σ^*-орбиталь (рис. 12.4).

Для всех дигалогенов, кроме F_2, анализ УФ спектров поглощения дает точное значение энергии диссоциации молекулы (рис. 12.5). Найдено, что прочность связи уменьшается от Cl_2 вниз по группе. Однако фтор дает широкий непрерывный УФ спектр, поскольку поглощение сопровождается диссоциацией молекулы F_2. Отсутствие дискретных линий в спектре поглощения делает трудным спектроскопическое определение энергии диссоциации, а термохимический метод сложен из-за коррозии, вызываемой действием этого очень реакционноспособного галогена. Когда удалось преодолеть проблемы коррозии, было найдено, что энтальпия связи F–F меньше, чем связи Br–Br, и, таким образом, не подчиняется общей закономерности в группе. Однако низкая энтальпия связи фтора согласуется с низкими энтальпиями одинарных связей N–N и O–O и разных комбинаций N, F и O (рис. 12.6). Простейшее объяснение (аналогичное объяснению низкого сродства к электрону) — ослабление связи за счет сильного отталкивания между несвязывающими электронами в маленькой молекуле F_2. В терминах метода молекулярных орбиталей можно сказать, что молекула имеет большое число электронов на разрыхляющих орбиталях.

Хлор, бром и иод кристаллизуются в решетках одинаковой симметрии (рис. 12.7), поэтому можно детально проанализировать расстояния между связанными и несвязанными соседними атомами (табл. 12.2). Важный результат такого сравнения состоит в том, что расстояние между несвязанными атомами

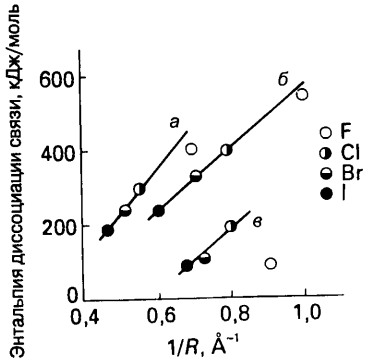


Рис. 12.6. Зависимость энтальпии диссоциации связи от обратной длины связи: *а* — углерод–галоген, *б* — водород–галоген, *в* — галоген–галоген. Следует отметить слабость связи X–F. [*Politzer P.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6235 (1969)].

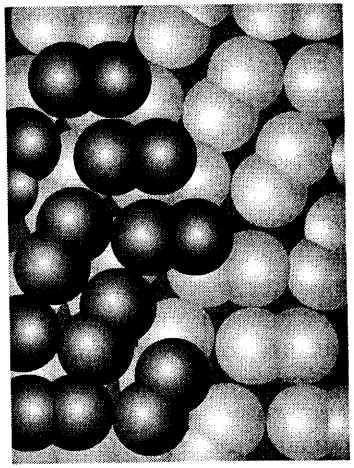


Рис. 12.7. Твердые хлор, бром и иод имеют одинаковое строение, однако взаимодействие между ближайшими не связанными в молекулу атомами слабее для Cl_2 и Br_2 по сравнению с I_2 [*Donohue J.*, The structures of the elements. Wiley, New York, 1974].

Таблица 12.2. Длины связи и минимальные расстояния между несвязанными атомами в твердых галогенах[a)]

Элемент	*Температура, °C*	*Длина связи, Å*	*Расстояние между несвязанными атомами, Å*	*Отношение*
Cl_2	−160	1,98	3,32	1,68
Br_2	−106	2,27	3,32	1,46
I_2	−163	2,72	3,50	1,29

[a)] *Donohue J.*, The structures of the elements. Wiley, New York, 1974.

увеличивается не так быстро, как длина связи. Это наблюдение предполагает наличие слабых межмолекулярных взаимодействий, которые усиливаются от хлора к иоду. Такое взаимодействие приводит к ослаблению связи I–I в молекуле, на что указывает более низкая частота валентных колебаний I–I и бóльшая длина связи I–I в твердом состоянии по сравнению с газовой фазой. Более того, твердый иод — полупроводник, а при высоком давлении обладает металлической проводимостью.

Связь F–F более слабая, чем Cl–Cl; в твердом состоянии молекулы I_2 связаны друг с другом прочнее, чем молекулы других галогенов.

б) Закономерности в реакционной способности

Фтор F_2 — самый реакционноспособный неметалл и сильнейший окислитель среди галогенов. Быстрота многих реакций фтора с другими элементами, возможно, связана с низким кинетическим барьером из-за слабой связи F—F. Вопреки термодинамической стабильности многих фторидов металлов с фтором можно работать в металлических емкостях, так как большинство металлов образуют пассивирующую пленку фторида при контакте с газообразным фтором. Никель и сплав никеля с молибденом (монель) особено устойчивы к фтору и фторидам после образования защитной пленки. Для создания аппаратуры для работы с фтором и фторсодержащими окислителями также используют фторуглеродные полимеры типа политетрафторэтилена (рис. 12.8). Сравнительно мало лабораторий имеют оборудование и необходимый опыт для исследований в области химии фтора с использованием молекулярного F_2.

Стандартные электродные потенциалы галогенов указывают, что F_2 ($E^\circ = +2{,}87$ В) значительно более сильный окислитель, чем Cl_2 ($E^\circ = +1{,}36$ В). Уменьшение окислительной способности продолжается, но не столь резко, от Cl_2 к Br_2 ($E^\circ = +1{,}07$ В) и I_2 ($E^\circ = 0{,}54$ В). Хотя полуреакции

$$X_2(г.) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(aq)$$

возможны за счет высокого сродства к электрону (что предполагало бы более низкий потенциал для фтора по сравнению с хлором), этот процесс благоприятен для F_2 из-за низкой энтальпии связи и высокой энтальпии гидратации

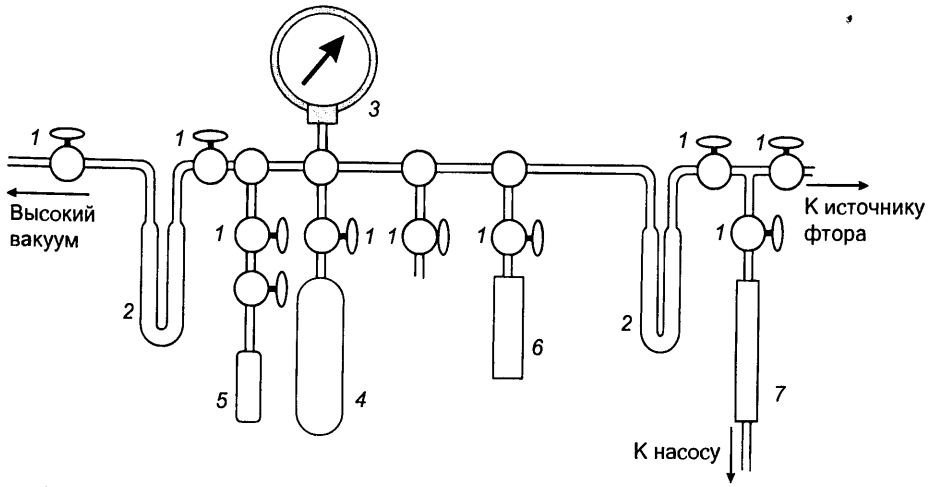


Рис. 12.8. Типичная металлическая вакуумная система для работы с фтором и активными фторидами. Всюду используются никелевые трубки. *1* — Монелевые клапаны, *2* — никелевые U-образные ловушки для конденсации газов, *3* — монелевый манометр, *4* — никелевый контейнер для хранения газа, *5* — политетрафторэтиленовая реакционная трубка, *6* — никелевый реакционный сосуд, *7* — никелевый сосуд, наполненный смесью гидроксидов натрия и кальция, для нейтрализации HF и взаимодействия с F_2 и фторсодержащими окислителями.

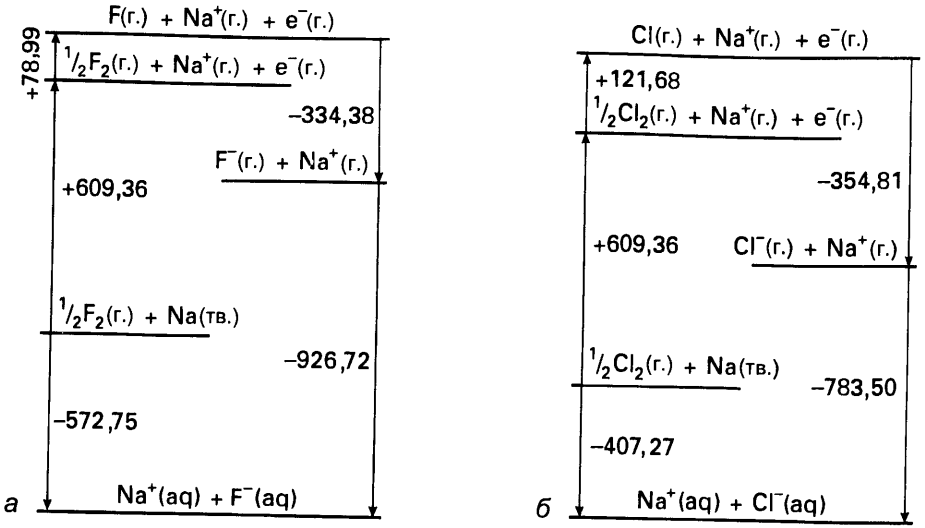


Рис. 12.9. Термохимические циклы для энтальпии образования водного раствора фторида натрия (*а*) и водного раствора хлорида натрия (*б*). Следует отметить, что гидратация намного более экзотермична для F^-, чем для Cl^-.

маленького иона F^- (рис. 12.9). Результатом этих трех конкурирующих эффектов является величина, указывающая на то, что фтор — самый сильный окислитель в группе.

Фтор — самый сильный окислитель среди галогенов; окислительная способность галогенов уменьшается сверху вниз по группе.

в) Особые свойства соединений фтора

Как показывают температуры кипения (табл. 12.3), молекулярные соединения фтора обладают высокой летучестью, в некоторых случаях они даже более летучи, чем соответствующие водородные соединения (например, для PF_3 т. кип. $= -101{,}5$°C, а для PH_3 т. кип. $= -87{,}7$°C), и во всех случаях значительно более летучи, чем хлорсодержащие аналоги. Летучесть соединений зависит от силы дисперсионных взаимодействий (взаимодействий

Таблица 12.3. Температуры кипения (°C) при нормальных условиях соединений фтора и их аналогов[а)]

F_2	−188,2	H_2	−252,8	Cl_2	−34,0
CF_4	−127,9	CH_4	−161,5	CCl_4	76,7
PF_3	−101,5	PH_3	−87,7	PCl_3	75,5

[а)] Молекулы, связанные водородными связями, как HF, NH_3 и подобные им, здесь опущены.

между мгновенными наведенными диполями), которая больше для хорошо поляризуемых молекул. Электроны в маленьком атоме F крепко удерживаются ядром, и следовательно, молекулы соединений фтора менее поляризуемы, поэтому дисперсионное взаимодействие у них слабое. В отличие от только что описанных закономерностей летучесть HF очень низкая (т. кип. = 19,5°C) для такой легкой молекулы. Как и для воды, столь низкая летучесть объясняется сильными водородными связями в жидком фтористом водороде.

Другой характерной чертой фтора является способность его атома в соединениях оттягивать электроны от атома, с которым он связан. Это приводит к увеличению кислотности по Брёнстеду. Примером такого эффекта может служить увеличение на три порядка константы кислотности трифторметансульфоновой кислоты HSO_3CF_3 ($pK_a = 3{,}0$ в нитрометане) по сравнению с метансульфоновой кислотой HSO_3CH_3 ($pK_a = 6{,}0$ в нитрометане). Присутствие атомов F в молекуле, по тем же соображениям, приводит к усилению кислотности по Льюису. Например, как было отмечено в разд. 5.9, SbF_5 является одной из самых сильных кислот Льюиса этого типа (намного более сильной, чем $SbCl_5$).

По способности стабилизировать высшие степени окисления фтор уступает только кислороду. В качестве примеров соединений фтора с элементами в высоких степенях окисления можно привести IF_7, PtF_6, BiF_5 и $KAgF_4$. Все эти соединения содержат элементы в их высших степенях окисления; возможно, самым интересным примером является редкая степень окисления серебра — Ag(III). Другой пример — существование стабильного фторида Pb(IV) PbF_4, тогда как все остальные галогениды Pb(IV) неустойчивы. В то же время фтор не образует устойчивые соединения с элементами в низких степенях окисления. Так, фторид меди(I) CuF в твердой фазе неизвестен, тогда как CuCl, CuBr и CuI существуют. Эта закономерность обсуждалась в разд. 2.12 с точки зрения простой ионной модели, по которой сочетание маленького по размеру иона F^- с маленьким катионом с большим зарядом дает высокую энтальпию кристаллической решетки. В результате для CuF термодинамически благоприятно диспропорционирование на медь и CuF_2 (поскольку Cu^{2+} имеет заряд +2 и его ионный радиус меньше радиуса Cu^+).

Соединения фтора обладают высокой летучестью, являются сильными кислотами Льюиса и Брёнстеда, фтор стабилизирует высокие степени окисления элементов.

12.3. Псевдогалогены

Ряд соединений имеют свойства настолько близкие к свойствам галогенов, что их называют **псевдогалогенами** (табл. 12.4). Например, дициан $(CN)_2$, как и дигалогены, претерпевает термическую или фотохимическую диссоциацию в газовой фазе; образующийся в результате радикал CN изолобален атомам

Таблица 12.4. Псевдогалогены, псевдогалогениды и соответствующие кислоты

Псевдогалогенид	*Псевдогалоген*	*E°, B*	*Кислота*	pK_a[a)]
Цианид CN^-	Дициан NCCN	+0,27	Цианистый водород HCN (синильная кислота)	9,2
Тиоцианат SCN^-	Дитиоциан NCSSCN	+0,77	Изотиоцианат водорода HNCS (роданисто-водородная кислота)	−1,9
Цианат OCN^-			Изоциановая кислота HNCO	3,5
Фульминат CNO^-			Фульминовая кислота HCNO (гремучая кислота)	
Азид NNN^-			Азидоводородная кислота HNNN	4,92

[a)] *Albert A., Serjeant E. R.*, The determination of ionization constants. Chapman & Hall, London, 1984.

галогенов и похож на них по свойствам, например вступает в радикальную реакцию с водородом:

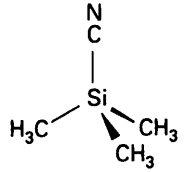
$$NC{-}CN \xrightarrow{\text{нагревание или свет}} 2CN\cdot$$
$$H_2 + CH\cdot \longrightarrow HCN + H\cdot$$
$$H\cdot + NC{-}CN \longrightarrow HCN + CN\cdot$$

Суммарная реакция: $H_2 + C_2N_2 \longrightarrow 2HCN$

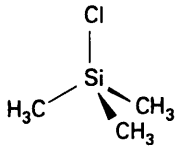
Сходство также проявляется в восстановлении псевдогалогена:

$$(CN)_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2CN^-(aq)$$

Анион, формально получающийся из псевдогалогена, называется **псевдогалогенид-ион**, например цианид-ион CN^-. (Сказано «формально получающийся», так как псевдогалогенид-ионы известны во многих случаях, когда нейтральный димер (псевдогалоген) неизвестен.) Существуют также ковалентные псевдогалогениды, аналогичные ковалентным галогенидам элементов *p*-блока. Они часто построены подобно соответствующим галогенидам (сравните (**1**) и (**2**)) и вступают в похожие реакции обмена.



1 $(CH_3)_3SiCN$



2 $(CH_3)_3SiCl$

Несмотря на все аналогии, концепция псевдогалогенов и псевдогалогенидов имеет много ограничений. Например, псевдогалогенид-ион не является сферическим, и поэтому структуры ионных соединений часто различны (NaCl имеет кубическую гранецентрированную решетку, а NaCN — нет). Псевдогалогениды обычно менее электроотрицательны, чем легкие галогениды, некоторые псевдогалогениды обладают бóльшими возможностями как доноры. Например, тиоцианат-ион SCN^- действует как амбидентатный лиганд: с мягкими кислотами он соединяется через атом S, а с жесткими — через атом N (см. разд. 7.2).

Псевдогалогены и псевдогалогениды похожи на галогены и галогениды соответственно. Псевдогалогены образуют димеры, молекулярные соединения с неметаллами и ионные со щелочными металлами.

12.4. Межгалогенные соединения

Галогены образуют соединения между собой. Бинарные **межгалогенные** соединения молекулярные и имеют формулы XY, XY_3, XY_5 и XY_7, где более тяжелый, менее электроотрицательный галоген X является центральным атомом. Эти соединения особенно важны в качестве высокоактивных интермедиатов, а также для понимания природы связи.

а) Физические свойства и строение

Двухатомные соединения XY получены для всех сочетаний элементов, но многие из них очень неустойчивы. Наименее лабильным является ClF, но ICl и IBr тоже можно выделить в кристаллической форме. Их физические свойства оказываются промежуточными между свойствами молекул их компонентов. Например, темно-красный ICl (т. пл. = 27°C, т. кип. = 97°C) находится между желто-зеленым Cl_2 (т. пл. = −101°C, т. кип. = −35°C) и темно-пурпурным I_2 (т. пл. = 114°C, т. кип. = 184°C). Фотоэлектронные спектры показывают, что энергетические уровни молекулярных орбиталей в молекулах смешанных дигалогенов расположены в том же порядке, что и в гомоядерных: $3\sigma^2 < 1\pi^4 < 2\pi^4$ (рис. 12.10). Интересно, что исторически ICl был открыт раньше Br_2, в начале XIX в., и когда позже был получен первый образец темного красно-коричневого брома (т. пл. = −7°C, т. кип. = 59°C), его ошибочно приняли за ICl.

Большинство высших межгалогенных соединений относится к фторидам (табл. 12.5). Единственным нейтральным соединением со степенью окисления центрального атома +7 является IF_7, однако известен также катион ClF_6^+ — соединение Cl(VII). Отсутствие нейтральной молекулы ClF_7 вызвано дестабилизирующим эффектом отталкивания несвязывающих электронов атомов фтора (конечно, координационное число больше шести не наблюдается и для других центральных атомов — *p*-элементов 3-го периода). Отсутствие BrF_7 можно объяснить подобным образом, но, кроме того, как будет видно позже, бром с трудом окисляется до высшей степени окисления. В этом отношении он похож на некоторые другие *p*-элементы 4-го периода, особенно на селен и мышьяк.

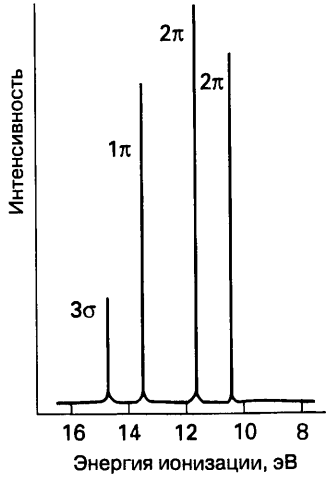


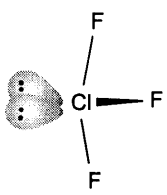
Рис. 12.10. Фотоэлектронный спектр ICl. Уровень 2π дает два пика из-за спин-орбитального взаимодействия в положительном ионе. [*Evans S., Orchard A. F.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 81 (1971).]

Форма молекул межгалогенных соединений (**3**), (**4**) и (**5**) хорошо объясняется моделью ОЭПВО. Например, молекула XY_3 (ClF_3) имеет пять пар валент-

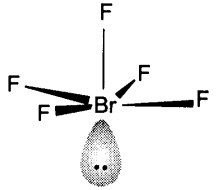
Таблица 12.5. Межгалогенные соединения

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF бесцветный, т. кип. − 100°C	ClF_3 бесцветный, т. кип. 12°C	ClF_5 бесцветный, т. кип. − 13°C	
BrF[а)] светло-коричневый, т. кип. ~ −20°C	BrF_3 желтый, т. кип. 126°C	BrF_5 бесцветный, т. кип. 41°C	
IF[а)]	$(IF_3)_n$ желтый, т. разл. − 28°C	IF_5 бесцветный, т. кип. 105°C	IF_7 бесцветный, т. субл. 5°C
BrCl[а),б)] красно-коричневый, т. кип. ~ 5°C			
ICl красный, твердый	I_2Cl_6 ярко-желтый, т. пл. 100°C (при 16 атм)		
IBr черный, твердый			

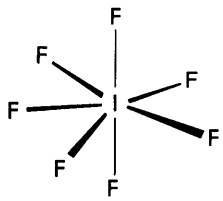
[а)] Очень неустойчив.
[б)] Чистое твердое вещество известно при низких температурах.



3 ClF_3 (C_{2v})



4 BrF_5 (C_{4v})

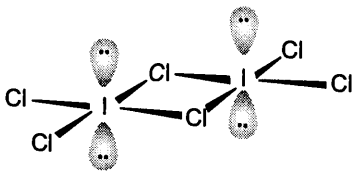


5 IF_7 ($\approx D_{5h}$)

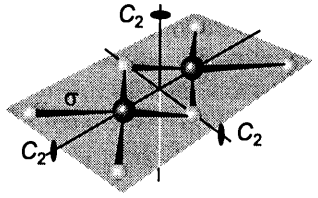
ных электронов вокруг атома X, и они образуют тригонально-бипирамидальное окружение. Атомы Y присоединяются к двум аксиальным парам и одной из трех экваториальных пар, и две связывающие аксиальные пары отклоняются от двух неподеленных экваториальных пар. В результате молекула XY_3 имеет Т-образную форму и симметрию C_{2v}. Существуют некоторые исключения, например, ICl_3 представляет собой димер с мостиковыми атомами Cl.

Пример 12.2. ***Предсказание формы молекул межгалогенных соединений.***
Предскажите форму молекулы I_2Cl_6, имеющей мостиковые атомы Cl, используя модель ОЭВПО, и определите точечную группу симметрии.

Ответ. Каждая частица ICl_3 имеет пять пар электронов, а мостиковые атомы хлора увеличивают их до шести (**6**). В соответствии с моделью ОЭПВО эти пары располагаются в вершинах октаэдра с неподеленными парами электронов в *транс*-положении. Таким образом, связи с окружающими атомами Cl имеют плоско-квадратное расположение и молекула должна быть плоской. Такое строение подтверждено рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Для определения точечной группы симметрии заметим, что существуют три перпендикулярные оси второго порядка (**7**), так что молекула имеет симметрию D_2. Наличие плоскости отражения дает возможность определить ее как D_{2h}.



6 I_2Cl_6



7

Вопрос 12.2. Предскажите строение и определите точечную группу симметрии ClO_2F.

Структуры Льюиса для XF_5 подразумевают пять связывающих пар и одну неподеленную пару электронов у центрального атомы галогена; в соответствии с моделью ОЭПВО молекулы XF_5 квадратно-пирамидальные. Как уже было отмечено, единственной молекулой состава XY_7 является IF_7, которая должна быть пентагонально-бипирамидальной. Из экспериментальных данных нельзя

сделать определенных выводов о ее действительной структуре, так как существует и подтверждение, и отрицание предсказанного строения на основании данных электронографии. Как и для других гипервалентных молекул, связь в IF_7 можно объяснить без привлечения d-орбиталей, применяя модель молекулярных орбиталей, в которой связывающие и несвязывающие орбитали заняты электронами, а разрыхляющие — нет.

Молекулы межгалогенных соединений представляют собой двухатомные и многоатомные частицы, строение которых согласуется с моделью ОЭПВО; в соединениях с фтором другие галогены достигают высоких степеней окисления.

б) Химические свойства

Все межгалогенные соединения — окислители. Как и все известные межгалогенные фториды, ClF_3 является устойчивым соединением ($\Delta_f G < 0$), поэтому термодинамически он более слабый фторирующий агент по сравнению с F_2. Однако скорость фторирования у него обычно выше, чем у фтора, так что на самом деле это агрессивный фторирующий агент для многих простых веществ и соединений. Обычно скорости окисления межгалогенными соединениями не имеют простой взаимосвязи с их термодинамической устойчивостью. Так, ClF_3 и BrF_3 значительно более сильные фторирующие агенты, чем BrF_5, IF_5 и IF_7; например, пентафторид иода является удобным мягким фторирующим веществом, с которым можно работать в стеклянной аппаратуре. А ClF_3 применяют для получения защитных фторидных пленок на поверхности никелевой аппаратуры, используемой при изучении химии фтора.

ClF_3 и BrF_3 бурно реагируют (часто со взрывом) с органическими веществами, в них горит асбест, они вытесняют кислород из многих оксидов металлов:

$$2Co_3O_4(\text{тв.}) + 6ClF_3(\text{г.}) \longrightarrow 6CoF_3(\text{тв.}) + 3Cl_2(\text{г.}) + 4O_2(\text{г.})$$

Эти вещества производят в достаточно больших масштабах для получения UF_6, используемого для обогащения урана:

$$UF_4(\text{тв.}) + ClF_3(\text{г.}) \longrightarrow UF_6(\text{тв.}) + ClF(\text{г.})$$

Трифторид брома в жидком состоянии подвергается автоионизации:

$$2BrF_3(\text{ж.}) \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Его кислотно-основная (по Льюису) природа проявляется в способности растворять многие соли-галогениды:

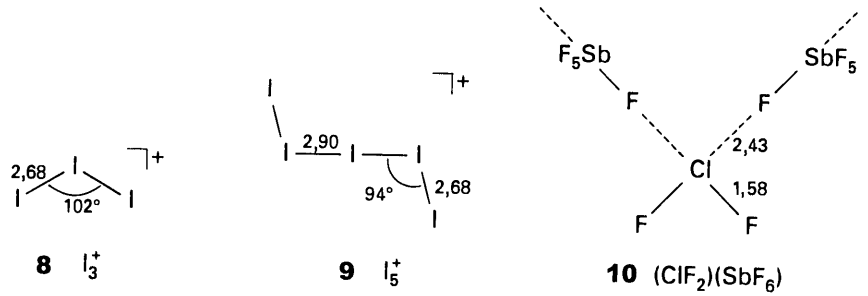
$$CsF(\text{тв.}) + BrF_3(\text{ж.}) \longrightarrow CsBrF_4(\text{sol})$$

Трифторид брома используют в качестве растворителя для многих ионных реакций, которые необходимо проводить в присутствии сильных окислителей. Свойства кислот Льюиса характерны и для других межгалогенных соединений, которые реагируют с фторидами щелочных металлов с образованием анионных фторидных комплексов.

Содержащие фтор межгалогенные соединения являются типичными кислотами Льюиса и сильными окислителями.

в) Полигалогенные катионы

В сильно окисляющей среде, например в дымящей серной кислоте (олеум), I_2 окисляется до синего парамагнитного катиона I_2^+. Известен также катион Br_2^+. Связь в этих катионах короче, чем в соответствующем дигалогене, поскольку потеря одного электрона с π^*-орбитали вызывает увеличение порядка связи с 1 до 1,5 (см. рис. 12.4). Известны три более крупных полигалогенных катиона: Br_5^+, I_3^+ и I_5^+. Строение иодных частиц, показанных на схемах (**8**) и (**9**), было определено рентгенографически. Угловая форма I_3^+ согласуется с моделью ОЭПВО, поскольку центральный атом иода имеет две неподеленные пары электронов.



8 I_3^+ **9** I_5^+ **10** $(ClF_2)(SbF_6)$

Другой класс полигалогенных катионов с общей формулой XF_n^+ образуется при отщеплении иона F^- от фторида галогена под действием сильных кислот Льюиса типа SbF_5:

$$ClF_3 + SbF_5 \rightleftharpoons [ClF_2^+][SbF_6^-]$$

В табл. 12.6 перечислены разные полигалогенные катионы, которые получены подобным образом. Рентгенографическое исследование твердых соединений, содержащих такие катионы, показало, что F^- не полностью уходит от катиона и остается слабая связь с катионом через фторидный мостик (**10**).

Таблица 12.6. Наиболее типичные межгалогенные катионы

$[XF_2]^+$	$[XF_4]^+$	$[XF_6]^+$
$[ClF_2]^+$	$[ClF_4]^+$	$[ClF_6]^+$
$[BrF_2]^+$	$[BrF_4]^+$	$[BrF_6]^+$
	$[IF_4]^+$	$[IF_6]^+$

Строение межгалогенных катионов согласуется с моделью ОЭПВО, в случае фторидов они являются кислотами Льюиса.

12.5. Галогенидные комплексы и полигалогениды

Как было отмечено в разд. 5.10, иод и другие тяжелые галогены являются кислотами Льюиса по отношению к молекулам — донорам электронных пар. Свойства кислот Льюиса также проявляются при взаимодействии молекул галогенов с ионами-донорами с образованием ряда ионов, называемых **полигалогенидами**.

а) Полииодиды

При добавлении I_2 к раствору, содержащему ионы I^-, раствор приобретает темно-коричневую окраску. Этот цвет характерен для полииодидов, включающих ионы трииодид (I_3^-) и пентаиодид (I_5^-). Эти полииодиды являются кислотно-основными комплексами Льюиса, в которых I^- и I_3^- действуют как основания, а I_2 — как кислота (рис. 12.11). Льюисовская структура I_3^- представляет собой центральный атом иода с тригонально-бипирамидальным расположением электронных пар, причем три экваториальных положения заняты неподеленными парами электронов, а аксиальные — связывающими парами. Такая гипервалентная структура Льюиса соответствует наблюдаемому линейному строению I_3^-, которое более детально описано ниже.

Ион I_3^- может взаимодействовать с другими молекулами I_2, давая однозарядные полииодид-анионы состава $[(I_2)_n(I^-)]$. Наиболее устойчивым членом этого ряда является I_3^-. В сочетании с большим катионом типа $[N(CH_3)_4]^+$ этот анион линейный и симметричный с длиной связи I–I больше, чем в I_2. Однако строение трииодид-иона, как и полииодидов вообще, очень чувствительно к природе противоиона. Например, Cs^+, который меньше иона тетраметиламмония, искажает ион I_3^-, что приводит к образованию одной длинной и одной короткой связи I–I (**11**). Легкость, с которой ион подвержен влиянию окружения, объясняется слабостью связи, удерживающей атомы вместе. Наиболее

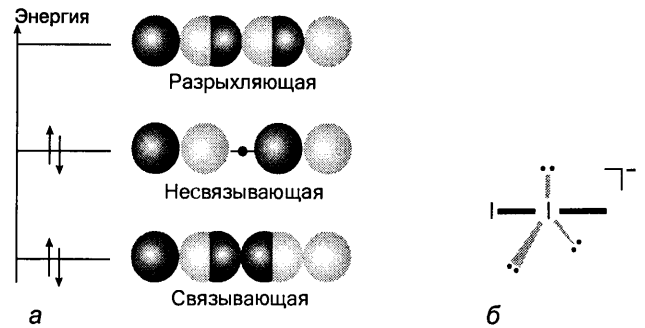


Рис. 12.11. Полииодид-ион I_3^-: *а* — σ-взаимодействие в I_3^-; *б* — объяснение линейного строения согласно теории Льюиса и модели ОЭПВО, где пять пар электронов образуют тригонально-бипирамидальное окружение центрального атома с двумя связывающими парами вдоль оси третьего порядка и тремя неподеленными парами в экваториальной плоскости.

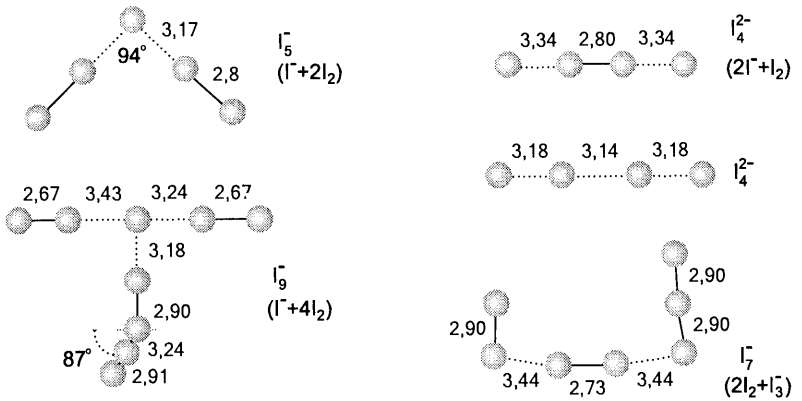
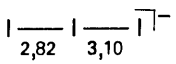


Рис. 12.12. Строение некоторых полииодид-ионов и их приблизительное описание как цепочек из частиц I^-, I_2 и I_3^-. Длины связи и углы меняются при изменении природы катиона.

яркий пример чувствительности к влиянию катиона демонстрирует NaI_3, который образуется в водном растворе, но разлагается при испарении воды:

$$Na^+(aq) + I_3^-(aq) \xrightarrow{\text{удаление воды}} NaI(тв.) + I_2(тв.)$$

Этот факт — еще один пример нестабильности большого аниона в сочетании с маленьким катионом, которую, как было показано в разд. 2.12, можно объяснить с помощью ионной модели.



11 I_3^- в CsI_3

Существование и строение высших полииодидов также зависит от противоиона: для стабилизации их в твердом состоянии необходим большой катион. Действительно, полииодиды имеют совершенно разные формы в сочетании с различными катионами, поскольку структура аниона в большой степени зависит от способа упаковки ионов в кристалле. Длины связей в полииодид-ионах показывают, что их можно представить как цепи из частиц I^-, I_2, I_3^- и, иногда, I_4^{2-} (рис. 12.12). Твердые вещества, содержащие полииодид-ионы, электропроводны, что может быть вызвано перескоком электронов (или дырок) или эффективным переносом иона вдоль полииодидных цепей (рис. 12.13).

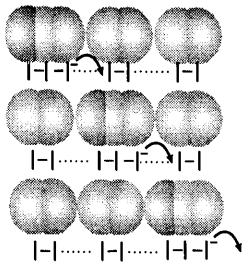


Рис. 12.13. Одна из возможных моделей переноса заряда вдоль полииодидной цепи, где эффективное перемещение иона I^- объясняется обменом коротких и длинных связей. Показаны три последовательные стадии перемещения. Как и при переносе протона во льду или в воде, иодид-ион из иона I_3^- слева не тот, что появляется справа.

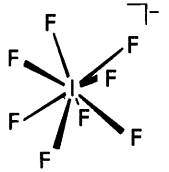
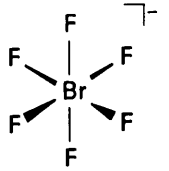
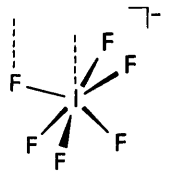
Известно несколько двухзарядных полииодидов. Они содержат четное число атомов иода и имеют общую формулу $[I^-(I_2)_nI^-]$. Они точно так же чувствительны к катиону, как и однозарядные полииодиды.

Полииодиды типа I_3^- образуются присоединением I_2 к I^-; они стабилизируются большими катионами.

б) Другие полигалогениды

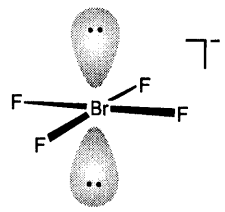
Хотя образование полигалогенидов наиболее характерно для иода, существуют также и другие полигалогениды. Они включают Cl_3^-, Br_3^- и BrI_2^-, которые известны в растворе и в твердой фазе (в сочетании с большими катионами). Даже ион F_3^- обнаружен спектроскопически при низких температурах в инертной матрице. Этот метод, называемый *матричной изоляцией*, использует соосаждение реагентов в большом избытке благородного газа при очень низких температурах (в пределах от 4 K до 14 K). Твердый благородный газ образует инертную матрицу, в которой ион F_3^- находится в химической изоляции.

Таблица 12.7. Типичные межгалогенные анионы

Соединение	*Форма*	
IF_8^-	Квадратная антипризма[а]	
ClF_6^-	Октаэдр[б]	
BrF_6^-	Октаэдр[в]	
IF_6^-	Тригонально-искаженный октаэдр[г]	

[а] Chem. Commun., 837 (1991); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **30**, 876 (1991).
[б] Inorg. Chem., **29**, 3506 (1990).
[в] Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **28**, 1526 (1989).
[г] Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **30**, 323(1991).

Некоторые межгалогенные соединения подобно дигалогенам действуют как кислоты Льюиса по отношению к галогенид-ионам. В результате образуются полигалогениды, которые в отличие от цепочечных полииодидов представляют собой центральный атом галогена в высокой степени окисления, окруженный другими атомами. Например, как было отмечено ранее, BrF_3 взаимодействует с CsF, образуя $CsBrF_4$, который содержит плоско-квадратный анион BrF_4^- (**12**). Синтезировано много таких полигалогенид-анионов (табл. 12.7). Их строение в основном согласуется с моделью ОЭПВО, однако существует несколько интересных исключений. К ним относятся ClF_6^- и BrF_6^-, в которых центральный атом имеет неподеленную пару электронов, но их структура — октаэдр. Ионы IF_6^- образуют пространственную структуру за счет взаимодействий I–F ··· I.



12 $[BrF_4]^-$

Ряд наиболее устойчивых полигалогенид-анионов содержит в качестве заместителя фтор. Их строение обычно согласуется с моделью ОЭПВО.

Пример 12.3. ***Модель образования связи для комплеков I^+.***

В некоторых случаях взаимодействие I_2 с сильными донорными лигандами приводит к образованию комплексов типа катиона бис(пиридин)иод(+1) $[py{-}I{-}py]^+$. Предложите модель образования связи для этого линейного комплекса с точки зрения: а) модели ОЭПВО; б) простых молекулярных орбиталей.

Ответ. а) По электронной структуре Льюиса вокруг центрального иона I^+ в комплексе $[py{-}I{-}py]^+$ находится 10 электронов: шесть от катиона иода и четыре от неподеленных электронных пар двух молекул пиридина. Согласно модели ОЭПВО, эти пары электронов образуют тригональную бипирамиду. Неподеленные пары занимают экваториальные позиции, и соответственно комплекс должен быть линейным. б) Молекулярные орбитали фрагмента N–I–N могут быть образованы 5*p*-орбиталью иода и орбиталями лигандов σ-симметрии. Три орбитали могут дать 1σ (связывающую), 2σ (почти несвязывающую) и 3σ (разрыхляющую) орбитали. На них находятся четыре электрона (по два от атома каждого лиганда; 5*p*-орбиталь иода свободна). Получилась конфигурация $1\sigma^2 2\sigma^2$, которая в целом является связывающей.

Вопрос 12.3. Назовите несколько полигалогенидов, которые являются аналогами комплекса $[py{-}I{-}py]^+$ с точки зрения строения и связи, и опишите, как в них образуется связь.

12.6. Соединения галогенов с кислородом

В отличие от достаточно простых формул и структур большинства фторидов галогенов молекулярные соединения галогенов с кислородом весьма разнообразны. Наиболее изучена и важна химия водных растворов оксоанионов галогенов, поэтому ей уделяется основное внимание после краткого обсуждения нейтральных оксидов.

а) Оксиды галогенов

Известно много бинарных соединений галогенов с кислородом, но большинство из них неустойчивы и с ними редко работают в лабораториях. Здесь описаны только несколько наиболее важных.

Дифторид кислорода (FOF; т. пл. = −224°C, т. кип. = −145°C) является наиболее устойчивым бинарным соединением кислорода и фтора, его получают пропусканием фтора через разбавленный водный раствор щелочи:

$$2F_2(г.) + 2OH^-(aq) \longrightarrow OF_2(г.) + 2F^-(aq) + H_2O(ж.)$$

Чистый дифторид кислорода существует в газовой фазе при комнатной температуре и не реагирует со стеклом. Он является сильным фторирующим агентом, но менее сильным, чем сам фтор. Как следует из модели ОЭПВО (или из диаграммы Уолша, аналогичной диаграмме для воды), молекула OF_2 угловая.

Дифторид дикислорода (FOOF; т. пл. = −154°C, т. кип. = −57°C) может быть синтезирован фотолизом смеси жидких кислорода и фтора. Он неустойчив в жидком состоянии и быстро разлагается выше −100°C, но с ним можно работать (с небольшой степенью разложения) при низких давлениях в металлических вакуумных системах. Дифторид дикислорода даже более агрессивный фторирующий агент, чем ClF_3. Например, в отличие от ClF_3 он окисляет металлический плутоний и его соединения до PuF_6:

$$Pu(тв.) + 3O_2F_2(г.) \longrightarrow PuF_6(г.) + 3O_2(г.)$$

Эта реакция интересна тем, что позволяет извлекать плутоний из отработанного ядерного топлива в виде летучего гексафторида.

Существует много оксидов хлора, в которых он проявляет различные степени окисления, например:

Степень окисления	+1	+4	+6	+7
Формула	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Цвет	Желто-коричневый	Желтый	Темно-красный	Бесцветный
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Жидкость

Некоторые из этих оксидов имеют нечетное число электронов, в частности ClO_2, в котором хлор имеет необычную степень окисления +4, и Cl_2O_6, который в твердом состоянии существует в виде ионов $[ClO_2][ClO_4]$, т. е. содержит хлор в смешанной степени окисления.

Диоксид хлора — единственный оксид галогенов, который производится в больших масштабах. Для этого используют реакцию восстановления ClO_3^- с помощью HCl или SO_2 в сильнокислом растворе:

$$2ClO_3^-(aq) + SO_2(г.) \xrightarrow{\text{кислота}} 2ClO_2(г.) + SO_4^{2-}(aq)$$

ClO_2 термодинамически неустойчив ($\Delta_f G^\circ = +121$ кДж/моль), и его нужно хранить в разбавленном состоянии, чтобы избежать разложения со взрывом; поэтому диоксид хлора используют на месте производства. В основном его применяют для отбеливания бумажной массы и обеззараживании сточных вод и питьевой воды. Такое применение вызывает возражения, так как действие хлора (или продукта его гидролиза — HClO) и диоксида хлора на органические вещества приводит к образованию в небольших концентрациях хлоруглеродных соединений, и некоторые из них являются потенциальными канцерогенами. С другой стороны, обеззараживание воды сохраняет, несомненно, намного больше жизней, чем может погубить канцерогенный побочный продукт.

Оксиды известны для хлора в степенях окисления +1, +4, +6 и +7. Наибольшее применение находит диоксид хлора ClO_2 — сильный и активный окислитель.

б) Оксокислоты и оксоанионы

Разнообразие оксоанионов и оксокислот галогенов создает много проблем для тех, кто разрабатывает систему номенклатуры. Здесь используются наиболее часто применяемые названия, например хлорат для ClO_3^-, а не системное название триоксохлорат(V). Табл. 12.8 является кратким словарем для перевода между традиционными и систематическими названиями.

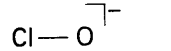
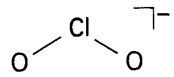
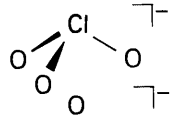
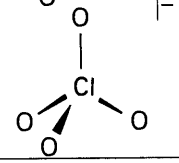
Сила оксокислот изменяется в зависимости от числа атомов O у центрального атома (табл. 12.9; см. правила Полинга в разд. 5.4, а именно $pK_a = 8 - 5p$ для кислот $O_pE(OH)_q$). На первый взгляд иодная кислота — аналог хлорной кислоты с атомом I(VII) вместо Cl(VII) — не подчиняется этому правилу, так как является слабой ($pK_{a1} = 3{,}29$). Однако если учесть, что ее формула $(HO)_5IO$ и $p = 1$, то окажется, что аномально ее строение, а не сила. Атомы O в сопряженном основании $H_4IO_6^-$ очень лабильны, быстро устанавливается равновесие

$$H_4IO_6^-(aq) \rightleftharpoons IO_4^-(aq) + 2H_2O(ж.) \quad K = 40$$

и в щелочных растворах преобладает ион IO_4^-. Стремление к увеличению координационного числа в оксокислотах наблюдается и у соседнего элемента из группы 16/VI — теллура, который в своей максимальной степени окисления образует слабую кислоту $Te(OH)_6$.

Оксоанионы галогенов, как и многие другие оксоанионы, образуют комплексы с металлами, включая комплексы с перхлорат- и периодат-ионами, которые обсуждаются в этом разделе. Отметим, что, поскольку $HClO_4$ — очень сильная кислота, а H_5IO_6 — слабая, ион ClO_4^- представляет собой очень слабое основание, а $H_4IO_6^-$ — относительно сильное.

Таблица 12.8. Оксоанионы галогенов

Степень окисления	*Формула*	*Название*[а]	*Точечная группа*	*Форма*	*Примечания*
+1	ClO^-	Гипохлорит [монооксохлорат(I)]	$C_{\infty v}$		Хороший окислитель
+3	ClO_2^-[б]	Хлорит [диоксохлорат(III)]	C_{2v}		Сильный окислитель, склонен к диспропорционированию
+5	ClO_3^-	Хлорат [триоксохлорат(V)]	C_{3v}		Окислитель
+7	ClO_4^-[в]	Перхлорат [тетраоксохлорат(VII)]	T_d		Окислитель и очень слабый лиганд

[а] В квадратных скобках приведены систематические названия.
[б] Иодит не выделен.
[в] Для иода IO_4^- и $H_3IO_6^{2-}$ присутствуют в щелочном растворе, а H_5IO_6 — в кислом.

Перхлорат-ион ClO_4^- — слабое основание Брёнстеда и имеет заряд −1, поэтому он является слабым основанием Льюиса с малой склонностью к образованию комплексов с катионами в водном растворе. По этой причине перхлораты металлов удобны для изучения свойств гексааквaионов в растворе. Ион ClO_4^- используют в качестве слабокоординирующегося иона, который легко замещается в комплексе другим лигандом, или как средней величины анион, способный стабилизировать в твердом состоянии большие лабильные комплексные катионы.

Однако перхлораты — коварные вещества. Поскольку перхлорат-ион является сильным окислителем, следует избегать твердых веществ, содержащих окисляющиеся лиганды или ионы (что бывает нередко). Иногда потенциальная опасность сразу не выявляется, потому что реакции ClO_4^- протекают мед-

Таблица 12.9. Сила оксокислот хлора

Кислота	*q/p*	pK_a
HOCl	0	7,53 (слабая)
HOClO	1	2,00
$HOClO_2$	2	−1,22
$HOClO_3$	3	−10 (сильная)

ленно, и возможно получить многие метастабильные перхлоратные комплексы или соли и работать с ними, но легкость эта обманчива. Если реакция будет инициирована посредством механического воздействия, нагревания или действия статического электричества, то возможен взрыв с катастрофическими последствиями[1]. Таким образом, взорваться может то вещество, с которым до этого уже давно работали. Вместо перхлорат-иона можно использовать другие доступные и неопасные слабые основания, например анионы трифторметансульфонат $[SO_3CF_3]^-$, тетрафтороборат $[BF_4]^-$ и гексафторофосфат $[PF_6]^-$.

В отличие от перхлората периодат достаточно активный окислитель и более сильное основание Льюиса. По этой причине периодат используют в качестве окислителя и лиганда, стабилизирующего ионы металлов в высоких степенях окисления. С его помощью можно получить такие необычные степени окисления, как Cu(III) в соли, содержащей комплексный ион $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$, и Ni(IV) в соединении, где частицы $[Ni(IO_6)]^-$ образуют бесконечную структуру. Периодат является бидентатным лигандом в этих комплексах, в последнем примере он образует мостики между ионами Ni(IV).

Оксоанионы галогенов с точки зрения термодинамики сильные окислители, но высокая энергия активации для окисления перхлоратом приводит к обманчивому ощущению безопасности; нужно избегать соединений перхлорат-иона с катионами, способными к окислению.

в) Термодинамические аспекты окислительно-восстановительных реакций

Термодинамические закономерности окислительно-восстановительных свойств оксоанионов и оксокислот галогенов достаточно изучены. Эти свойства можно обобщить в виде диаграмм Фроста. Иное дело — скорости реакций, которые варьируются в широких пределах. Несмотря на многолетние исследования, механизмы этих реакций объяснены только частично. За последние годы определенный прогресс в понимании этих механизмов был достигнут благодаря развитию методов изучения быстрых реакций и интересу к колебательным реакциям (дополнение 12.1).

Как было показано в разд. 6.9, если на диаграмме Фроста координаты точки, соответствующей соединению элемента в какой-либо степени окисления, находятся выше линии, соединяющей точки, соответствующие соседним степеням окисления, то это соединение неустойчиво по отношению к диспропорционированию. Из диаграммы Фроста для оксоанионов и оксокислот галогенов на рис. 12.14 видно, что многие оксоанионы галогенов в промежуточных степенях окисления способны диспропорционировать. Например, точка, соответствующая хлористой кислоте $HClO_2$, находится выше линии, соединяющей двух ее соседей, и $HClO_2$ склонна к диспропорционированию:

$$2HClO_2(aq) \longrightarrow ClO_3^-(aq) + HClO(aq) + H^+(aq) \quad (E^\circ = +0{,}52\ В)$$

[1] Два примера: взрыв перхлората аммония на заводе ракетного топлива, сила взрыва сопоставима с землетрясением [Chem. and Eng. News, p. 5, May 16 (1988)] и травмы исследователей-химиков при взрыве перхлората комплекса лантана [Chem. and Eng. News, p. 4, December 5 (1983)].

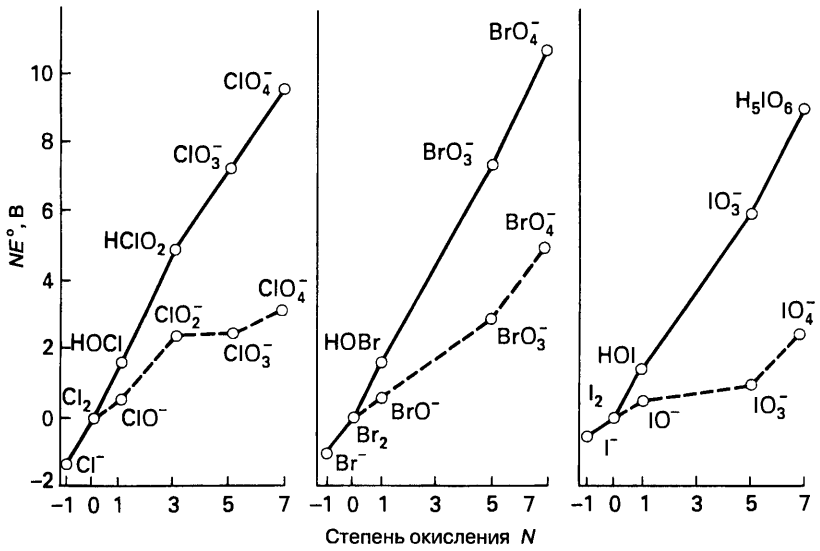


Рис. 12.14. Диаграммы Фроста для хлора, брома и иода в кислых (сплошная линия) и щелочных (пунктирная линия) растворах.

Хотя BrO_2^- хорошо изучен, подобный ион для I(III) настолько неустойчив, что не существует в растворе, кроме, возможно, переходного состояния.

Как было показано в разд. 6.9, чем больше положительный наклон линии, соединяющей частицы с более низкой и более высокой степенью окисления, тем бóльшим окислительным потенциалом обладает эта пара. Даже при первом взгляде на рис. 12.14 видно, что все три диаграммы имеют крутой положительный наклон линий, следовательно, хлор, бром и иод во всех степенях окисления, кроме низших (Cl^-, Br^-, и I^-), являются сильными окислителями.

Наконец, в щелочной среде потенциалы восстановления для оксоанионов уменьшаются по сравнению с их сопряженными кислотами (разд. 6.10). Это уменьшение ясно видно из меньшего наклона линий на диаграмме Фроста для оксоанионов в щелочном растворе. Сравнение численных значений для иона ClO_4^- в 1 М кислом и 1 М щелочном растворах делает это очевидным:

$$\text{pH 0: } ClO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(ж.) \quad (E^\circ = +1{,}20\ В)$$
$$\text{pH 14: } ClO_4^-(aq) + H_2O(ж.) + 2e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + 2OH^-(aq) \quad (E_B^\circ = +0{,}37\ В)$$

Электродные потенциалы восстановления показывают, что перхлорат-ион термодинамически менее сильный окислитель в щелочном растворе, чем в кислом.

Оксоанионы галогенов являются сильными окислителями, особенно в кислых растворах.

Дополнение 12.1. *Колебательные реакции*

Колебательные реакции и так называемые «химические часы» являются предметом активных исследований и прекрасными демонстрационными опытами

для лекций. Большинство примеров колебательных реакций связано с реакциями оксоанионов галогенов, по-видимому, из-за разнообразия их степеней окисления и чувствительности к изменению pH среды. В 1895 г. Г. Ландольт обнаружил, что смесь сульфита, периодата, иодата и крахмала в кислом растворе остается почти бесцветной в начальный период, а потом резко изменяет цвет на темно-пурпурный — цвет комплекса I_2 с крахмалом. Когда концентрации подобраны соответствующим образом, раствор периодически меняет окраску с почти бесцветной до непрозрачной синей. Реакции, приводящие к таким колебаниям, включают восстановление периодата до иодида сульфитом, где все реагенты бесцветны:

$$IO_4^-(aq) + 4SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow I^-(aq) + 4SO_4^{2-}(aq)$$

Затем реакция сопропорционирования между I^- и IO_3^- приводит к образованию I_2, который дает с крахмалом интенсивно окрашенный комплекс:

$$IO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5I^-(aq) \longrightarrow 3H_2O(ж.) + 3I_2(крахмал)$$

В некоторых условиях это является конечной стадией, но подбором концентраций можно добиться обесцвечивания иод-крахмального комплекса за счет восстановления сульфитом иода до бесцветного иодида:

$$3I_2(крахмал) + 3SO_3^{2-}(aq) + 3H_2O(ж.) \longrightarrow 6I^-(aq) + 6H^+(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

Таким образом, при изменении соотношения I_2/I^- цвет меняется от синего к бесцветному и обратно.

Детальный анализ кинетических условий колебательных реакций продолжается химиками и инженерами. Перед первыми стоит проблема использования кинетических данных, определенных отдельно для индивидуальных стадий, для моделирования наблюдаемого колебания с точки зрения проверки основательности всех схем. С тех пор как колебательные реакции были обнаружены в промышленных каталитических процессах, забота инженеров-химиков состоит в том, чтобы избежать большой неустойчивости или даже хаотичности реакций, которые могут нарушить процесс.

Рекомендуемая литература

Field R. J., Schneider F. W., J. Chem. Educ., **66**, 195 (1989) и другие статьи в этом издании.

Gray P., Scott S. K., Chemical oscillations and instabilities. Clarendon Press, Oxford, 1990.

г) Закономерности в скоростях окислительно-восстановительных реакций

Изучение окислительно-восстановительных реакций оксоанионов галогенов показало, что механизмы этих процессов достаточно сложные. Тем не менее существует несколько простых моделей, которые помогают установить закономерности в скоростях реакций. Эти соотношения имеют практическое значение, а также дают некоторые представления о возможных механизмах реакций.

Реакции окисления многих молекул и ионов оксоанионами галогенов идут тем быстрее, чем ниже степень окисления галогена. Таким образом, наблюдаемые скорости располагаются в следующем порядке:



$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- \approx ClO^- \approx Cl_2$$
$$BrO_4^- < BrO_3^- \approx BrO^- \approx Br_2$$
$$IO_4^- < IO_3^- < I_2$$

Например, водные растворы, содержащие ионы Fe^{2+} и ClO_4^-, устойчивы в течение многих месяцев в отсутствие растворенного кислорода, тогда как равновесная смесь водного раствора HClO и Cl_2 быстро окисляет Fe^{2+}.

Оксоанионы более тяжелых галогенов, как правило, реагируют быстрее, особенно в случае высшей степени окисления элемента:

$$ClO_4^- < BrO_4^- < IO_4^-$$

Как уже было отмечено, перхлораты в разбавленных водных растворах обычно достаточно устойчивы, а окисление периодатом проходит настолько быстро, что его используют при титровании. Механизм этих процессов сложен, но быстроту реакций периодата можно объяснить легкостью, с которой восстановитель способен добраться до большого атома I. Существование двух форм периодата — 4- и 6-координационной — показывает, что атом иода доступен для нуклеофилов. Так, H_2O может присоединяться к атому I в IO_4^-, образуя $IO_2(OH)_4^-$ и протон. Эта реакция проходит легко, как видно из быстроты обмена меченой воды ($H_2^{18}O$) с периодатом:

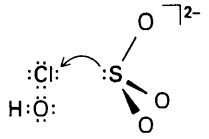
$$IO_2(OH)_4^- + H_2^{18}O \rightleftharpoons IO_2(OH)_3(^{18}OH) + H_2O$$

Выше уже было отмечено, что с точки зрения термодинамики окислительная способность оксоанионов увеличивается при уменьшении значения pH. Было найдено, что и скорости реакций при этом увеличиваются. Таким образом, и кинетика, и термодинамика действуют в одном направлении. Например, окисление галогенидов ионом BrO_3^- является реакцией второго порядка по H^+:

$$\text{Скорость} = k[BrO_3^-][X^-][H^+]^2$$

так что скорость увеличивается при уменьшении значения pH. Можно предположить, что кислота протонирует кислород в оксоанионе, и это облегчает разрыв связи кислород— галоген. Другая роль протонирования — увеличение электрофильности галогена. Примером является HClO, где, как описано ниже, атом Cl можно считать электрофилом по отношению к входящему восстановителю (13). Иллюстрацией влияния кислотности на скорость реакций служит использование смеси H_2SO_4 и $HClO_4$ на конечной стадии окисления органического вещества в некоторых аналитических операциях.

Окисление оксоанионами галогенов проходит тем быстрее, чем ниже степень окисления галогена. Скорость и термодинамическая вероятность окисления увеличиваются в кислой среде.



13

д) Свойства соединений галогенов в различных степенях окисления

Теперь, после обсуждения общих окислительно-восстановительных свойств галогенов, можно остановиться на характерных свойствах соединений элементов в определенных степенях окисления, обращая особое внимание на механизмы реакций. Хотя в этом разделе рассматриваются кислородные соединения галогенов, для полноты картины следует обсудить и окислительно-восстановительные свойства соединений галогенов со степенями окисления -1 и 0. На схеме 12.1 представлены некоторые реакции взаимных превращений ок-

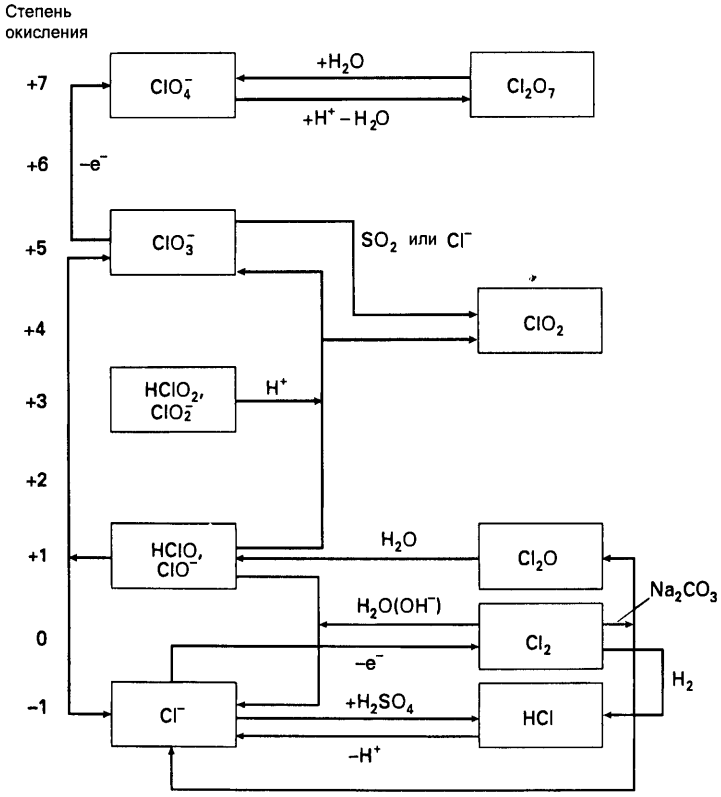


Схема 12.1. Взаимные превращения некоторых важных соединений хлора в разных степенях окисления.

соанионов и оксокислот хлора в разных степенях окисления. Следует отметить важную роль в этой схеме реакций диспропорционирования и электрохимических реакций. Например, в схему включено получение Cl_2 электрохимическим окислением иона Cl^-, которое обсуждалось в разд. 12.1. Из схемы также видно, что из Cl_2 путем двух последовательных реакций диспропорционирования можно получить важное соединение Cl(V) — хлорат-ион ClO_3^-. Высшая степень окисления Cl(VII) достигается электрохимическим окислением ClO_3^- до ClO_4^-.

Галоген(−1)

Галогенид-ионы широко распространены. Они встречаются в природных водах, а также входят в состав многих минералов, например каменной соли (NaCl), сильвинита (KCl) и флюорита (CaF_2). Часто в качестве исходных веществ в синтезах необходимы безводные галогениды. Удалить остаточную воду из галогенидов металлов в степени окисления +3 и выше не так просто, поскольку нагревание приводит к гидролизу:

$$FeCl_3 \cdot H_2O(\text{тв.}) \xrightarrow{\Delta} FeCl_2(OH)(\text{тв.}) + HCl(\text{г.}) \xrightarrow{\Delta} FeOCl(\text{тв.}) + 2HCl(\text{г.})$$

Существуют различные способы дегидратации солей металлов, не вызывающие гидролиз (см. дополнение 12.2). С точки зрения термодинамики при движении вниз по группе от фтора к иоду окисление галогенида до галогена становится более легким.

Галогениды металлов обычно хорошо растворимы и поэтому встречаются в природных водах. В лаборатории простое нагревание с целью осушения может привести к появлению групп OH^- в составе солей металлов.

Дополнение 12.2. *Получение безводных галогенидов металлов*

Поскольку безводные галогениды металлов очень часто служат исходными веществами в неорганическом синтезе, особое практическое значение имеет их получение и удаление примеси воды из доступных готовых реактивов. Основными синтетическими методами являются непосредственное взаимодействие металлов с галогенами и реакции галогенсодержащих соединений с металлами или их оксидами.



Рис. Д12.1. Трубчатая печь, используемая для синтеза безводного бромида галлия.

Пример прямой реакции показан на рис. Д12.1, где газообразный галоген взаимодействует с металлом, находящимся в нагреваемой трубке. В случае летучих галогенидов они сублимируются и затем оседают на выходе из реактора.

Иногда целесообразно использовать галогенсодержащие соединения для синтеза галогенидов металлов. Например, реакция ZrO_2 с парами CCl_4 в нагретой трубке — хороший метод получения $ZrCl_4$. Вклад в энергию Гиббса этой реакции дает образование связи C=O в фосгене:

$$ZrO_2(\text{тв.}) + 2CCL_4(\text{г.}) \longrightarrow ZrCl_4(\text{тв.}) + 2COCl_2(\text{г.})$$

Безводные галогениды могут быть также получены обезвоживанием гидратов хлоридов металлов*. Простое нагревание образцов в токе сухого газа обычно не приводит к желаемому результату для металлов с высоким значением отношения заряда к радиусу, поскольку из-за значительного гидролиза образуется оксид или оксогалогенид:

$$2CrCl_3 \cdot 6H_2O(\text{тв.}) \longrightarrow Cr_2O_3(\text{тв.}) + 6HCl(\text{г.}) + 9H_2O(\text{г.})$$

Такой гидролиз можно подавить, проводя дегидратацию в нагретой трубке в токе галогеноводорода или используя тионилхлорид (т. кип. = 79°C), который приводит к получению желаемого продукта и летучих HCl и SO_2:

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O(\text{тв.}) + 6SOCl_2(\text{ж.}) \longrightarrow FeCl_3(\text{тв.}) + 6SO_2(\text{г.}) + 12HCl(\text{г.})$$

* Способ дегидратации гидратов хлоридов металлов с помощью тионилхлорида и описание других методов дано в статье [*Pray A. R.*, Inorg. Synth., **28**, 321 (1990)].

Галоген(0)

Одной из наиболее характерных окислительно-восстановительных реакций галогенов является диспропорционирование, которое термодинамически благоприятно в щелочной среде для Cl_2, Br_2 и I_2. В щелочном водном растворе устанавливается равновесие:

$$X_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons XO^-(aq) + X^-(aq) + H_2O(\text{ж.}) \quad K = \frac{[XO^-][X^-]}{[X_2][OH^-]^2}$$

где $K = 7,5 \cdot 10^{15}$ для $X = Cl$, $2 \cdot 10^8$ для Br и 30 для I[1].

В кислых растворах диспропорционирование проходит в значительно меньшей степени, поскольку H^+ является продуктом реакции:

$$Cl_2(aq) + H_2O(\text{ж.}) \longrightarrow HClO(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K = 3,9 \cdot 10^{-4}$$

Механизм этой реакции, по-видимому, включает атаку молекулы H_2O на молекулу Cl_2:

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow [H_2O{-}Cl{-}Cl] \longrightarrow H^+ + [HO{-}Cl{-}Cl]^- \longrightarrow H^+ + HOCl + Cl^-$$

[1] При записи общего уравнения равновесия в водном растворе принимается во внимание общепринятое условие, что активность воды равна 1, поэтому в выражении константы равновесия $[H_2O]$ отсутствует.

Неизвестно, образуется ли в действительности комплекс Льюиса $H_2O{-}Cl_2$. В соответствии с одной интерпретацией перенос протона происходит настолько быстро, что в результате реакции образуется непосредственно $HOCl_2^-$. Комплекс $[HO{-}Cl{-}Cl]^-$ может быть только переходным, так как Cl^- быстро вытесняется сильным нуклеофилом OH^-. Таким образом, эта реакция, формально являясь окислительно-восстановительной (степень окисления хлора меняется), с точки зрения механизма может считаться реакцией нуклеофильного замещения.

Поскольку реакции HClO и Cl_2 обычно протекают быстро, хлорная вода широко используется как дешевый и сильный окислитель. Одна из причин ее успешного применения связана с тем, что из-за быстроты установления равновесия между ClO^- и Cl_2 возможны различные пути реакции. Например, нелабильный комплекс $[Fe(phen)_3]^{2+}$ быстрее реагирует с Cl_2, чем с HClO, поскольку тот быстрее подвергается внешнесферному переносу электрона, тогда как в случае ClO^- или HClO требуется первоначальная диссоциация для внутрисферного окислительно-восстановительного процесса. В других ситуациях HClO может быть более удобным окислителем, чем Cl_2. В частности, лабильный аквакомплекс типа $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ реагирует быстрее с ClO^-, чем с Cl_2.

Константы равновесия гидролиза Br_2 и I_2 в кислых растворах меньше, чем для Cl_2, и оба галогена могут существовать в слабокислом водном растворе[1]. Поскольку F_2 намного более сильный окислитель, чем другие галогены, при взаимодействии с водой он образует главным образом O_2 и H_2O_2. В результате гипофтористая кислота HFO была открыта много позже, чем аналогичные кислоты других галогенов. Первое указание на существование этого соединения появилось при ИК спектроскопическом изучении H_2O и F_2 в матрице твердого N_2 при 20 K. После этого в начале 1970-х гг. HFO, наконец, была выделена и изучена в результате контролируемой реакции F_2 со льдом при −40°C, которая приводит к образованию очень неустойчивой HFO с ~ 50%-ным выходом:

$$F_2(\text{г.}) + H_2O(\text{тв.}) \longrightarrow HFO(\text{г.}) + HF(\text{г.})$$

Продукт разлагается на O_2 и HF со временем полураспада 30 минут при 20°C[2].

Диспропорционирование молекул дигалогенов в водном растворе приводит к образованию соединений со степенью окисления +1 (OX^-) и −1(X^-).

Галоген(I)

Соединениями хлора(I) в водных растворах являются хлорноватистая кислота HClO (угловая молекула H−O−Cl)[3] и гипохлорит-ион ClO^-, которые служат удобными окислителями в лаборатории и используются в быту в качестве отбеливателей и дезинфицирующих веществ. Долгие годы считалось, что механизм

[1] Значение K для $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HOBr + HBr$ равно $3,5 \cdot 10^{-9}$ при 25°C. См. [*Beckwith R. C., Wang T. X., Mangerum D. W.*, Inorg. Chem., **35**, 995 (1996)].

[2] *Appleman E. H.*, Acc. Chem. Res., **6**, 113 (1973). Эта интересная статья описывает открытие двух простых соединений, которые химикам долго не удавалось получить.

[3] Формулу гипогалогенных кислот часто записывают как HOX, чтобы подчеркнуть их строение. Здесь используется формула HXO, чтобы подчеркнуть их связь с другими оксокислотами HXO_n.

окисления с участием HClO включает перенос атома O, однако в дальнейшем было установлено, что в реакциях HClO и ClO^- происходит перенос $Cl^{+1)}$. Например, кинетические данные показывают, что первой стадией реакции HClO с SO_3^{2-} является перенос Cl^+ с образованием хлорсульфат-аниона:

$$HClO(aq) + SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + ClSO_3^-(aq)$$

Активированный комплекс изображают как частицу с мостиковым атомом хлора $[HO{-}Cl{-}SO_3]^{2-}$ (как **13**). Для объяснения результата этой реакции полагают, что атом Cl имеет только шесть электронов при его переходе к SO_3^{2-}, но как таковой ион Cl^+ не существует. На следующей стадии происходит гидролиз хлорсульфат-иона с образованием сульфат- и хлорид-ионов:

$$ClSO_3^-(aq) + H_2O(ж.) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + Cl^-(aq) + 2H^+(aq)$$

Подобный перенос Cl^+ происходит и при реакциях HClO с другими нуклеофильными анионами, причем скорость реакций меняется в следующем порядке:

$$Cl^- < Br^- < I^- < SO_3^{2-} < CN^-$$

что коррелирует с нуклеофильностью анионов. Доступность неэкранированного электрофильного атома Cl в молекуле HClO, видимо, является одной из причин очень большой скорости окислительно-восстановительных реакций этого соединения. Скорости этих реакций сильно отличаются от скоростей значительно более медленных окислительно-восстановительных реакций перхлорат-иона, в котором доступ к атому Cl блокирован окружающими его атомами O.

Гипогалогенит-ионы подвергаются диспропорционированию. Например, ClO^- диспропорционирует на Cl^- и ClO_3^-:

$$3ClO^-(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) \quad K = 1{,}5 \cdot 10^{27}$$

Эта реакция для ClO^- (ее используют для промышленного получения хлоратов) проходит медленно при комнатной температуре и ниже, а для BrO^- она намного быстрее. Ион IO^- диспропорционирует настолько быстро, что он был обнаружен только как промежуточный продукт.

Гипохлориты — удобные окислители; гипогалогенит-ионы подвергаются диспропорционированию.

Галоген(III)

Ионы хлорит (ClO_2^-) и бромит (BrO_2^-) чувствительны к диспропорционированию. Однако скорость этих реакций сильно зависит от pH среды, с ClO_2^- (и в меньшей степени с BrO_2^-) можно работать в щелочных растворах, поскольку разложение проходит медленно. В отличие от ионов хлористая $HClO_2$ и бромистая $HBrO_2$ кислоты диспропорционируют быстро. Как показывают величины соответствующих потенциалов, диспропорционирование термодинамически благоприятно в кислых растворах:

$$2HClO_2(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HClO(aq) + ClO_3^-(aq) \quad (E^\circ = +0{,}51\ В)$$
$$2HBrO_2(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HBrO(aq) + BrO_3^-(aq) \quad (E^\circ = +0{,}50\ В)$$

[1] *Gerritsen C., Margerum D. W.*, Inorg. Chem., **29**, 2757 (1990) и ссылки из этой работы.

Иод(III) еще более неуловим, и в водных растворах HIO_2 только недавно была обнаружена в качестве переходной частицы.

Эти первоначальные реакции обычно сопровождаются другими. Например, в широком диапазоне условий диспропорционирование $HClO_2$ хорошо описывается следующим уравнением:

$$4HClO_2(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2ClO_2(aq) + ClO_3^-(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(ж.)$$

Это сложное диспропорционирование показано в центре схемы 12.1. Поскольку образуются два окисленных продукта (ClO_2 и ClO_3^-), уравнения реакции можно записать по-разному, изменив их соотношение. Наблюдаемое в действительности соотношение продуктов зависит от скоростей альтернативных реакций.

Типичная реакция галогенит-ионов — диспропорционирование.

Галоген(V)

Согласно диаграмме Фроста для хлора, приведенной на рис. 12.14, хлорат-ион ClO_3^- неустойчив по отношению к диспропорционированию и в кислой, и в щелочной средах:

$$4ClO_3^-(aq) \longrightarrow 3ClO_4^-(aq) + Cl^-(aq) \quad (E^\circ = +0{,}25\ В)$$

Это значение E° соответствует $K = 1{,}4 \cdot 10^{25}$, однако поскольку $HClO_3$ — сильная кислота и эта реакция проходит медленно и при низких, и при высоких значениях pH, с хлоратами можно легко работать в водных растворах. Ионы бромат и иодат термодинамически устойчивы к диспропорционированию.

Хлорат подвергается диспропорционированию в растворе, а бромат и иодат — нет.

Пример 12.4. ***Разложение HFO.***

Как было отмечено, HFO неустойчив в воде. Напишите возможные уравнения реакций для разложения HFO(aq).

Ответ. Степени окисления 0, +1 и +3 доступны для всех галогенов, кроме фтора. Отчасти это отличие просто вытекает из правила, что более отрицательную степень окисления имеет наиболее электроотрицательный элемент, но высокая электроотрицательность фтора также оказывает влияние на химические свойства HFO. Например, можно ожидать, что это неустойчивое соединения даст более устойчивые продукты типа HF, O_2, H_2O_2 и, возможно, OF_2. Действительно, некоторые из этих продуктов были обнаружены:

$$2HFO(aq) \longrightarrow 2HF(aq) + O_2(г.)$$
$$HFO(aq) + H_2O(ж.) \longrightarrow H_2O_2(aq) + HF(aq)$$

В присутствии избытка фтора происходит следующая реакция:

$$F_2(aq) + HFO(aq) \longrightarrow OF_2(aq) + HF(aq)$$

Вопрос 12.4. Используя стандартные электродные потенциалы, решите, какие дигалогены термодинамически способны окислить воду до O_2. Какие из этих реакций протекают легко?

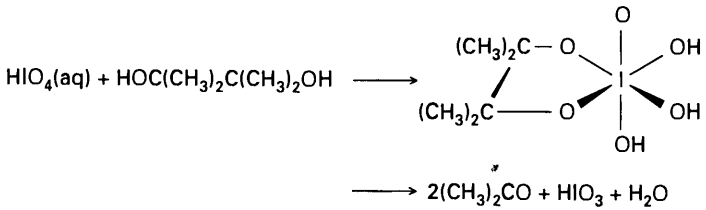
Галоген(VII)

Ионы перхлорат ClO_4^- и периодат IO_4^- были известны еще в XIX в., в то время как пербромат-ион BrO_4^- был открыт лишь в конце 1960-х гг. (см. прим. 2 с. 659). Это отличие — еще один пример неустойчивости соединений элементов 4-го периода (мышьяка, селена и брома) в высших степенях окисления. Хотя пербромат не относится к легкодоступным готовым реагентам, его можно получить действием фтора на бромат в щелочном водном растворе:

$$BrO_3^-(aq) + F_2(г.) + 2OH^-(aq) \longrightarrow BrO_4^-(aq) + 2F^-(aq) + H_2O(ж.)$$

Из трех ионов XO_4^- пербромат — наиболее сильный окислитель. Тот факт, что пербромат выбивается из ряда аналогичных соединений соседних галогенов, соответствует общей аномалии в химии *p*-элементов 4-го периода.

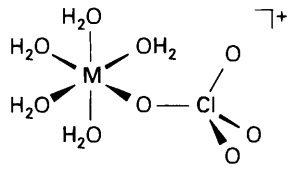
Восстановление BrO_4^- проходит быстрее, чем ClO_4^-, так как пербромат-ион легче подвергается переносу электрона (по внешнесферному механизму). Однако восстановление периодат-иона в разбавленном кислом водном растворе проходит значительно быстрее, поэтому периодат используют как окислитель в аналитической химии для окислительно-восстановительного титрования, а также в синтезах типа окислительного расщепления диолов. Как было отмечено ранее, скорость реакции периодата определяется легкостью, с которой восстановитель может координироваться с большим электрофильным атомом I(VII) и таким образом вступать во внутрисферные реакции, как в случае окисления диола:



Выше уже обсуждалось, что ион ClO_4^- является слабым основанием Льюиса и, следовательно, очень слабо координируется с акваионами металлов, кроме того, перхлорат-ион в соединениях с катионами-восстановителями образует метастабильные соединения, которые не реагируют при обычных условиях, но могут взорваться при внешнем воздействии. Однако с некоторыми восстановителями в водном растворе ClO_4^- реагирует спокойно. По реакционной способности ионы металлов-восстановителей располагаются в следующий ряд:

$$Ru^{2+} > Ti^{3+} > Mo^{3+} > V^{2+} \approx V^{3+} > Cr^{2+} \gg Fe^{2+}$$

Этот ряд в большей степени коррелирует с параметром расщепления полем лигандов Δ_o, чем со значениями $E°$ для индивидуальных ионов. Взаимосвязь между скоростью и величиной Δ_o показывает, что более сильная связь между ионом металла и атомом O перхлората может способствовать переходу атома O от Cl(VII) к иону металла и, таким образом, восстановлению хлора до Cl(V) (**14**).



14 $[(H_2O)_5MOClO_3]^+$

Безводная хлорная кислота является чрезвычайно агрессивной окисляющей средой, поэтому нельзя допускать ее контакта с органическими материалами или подобными восстановителями. Быстрота реакций окисления объясняется присутствием Cl_2O_7 в результате равновесия

$$3HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^-$$

а при повышенной температуре — радикалов $\cdot OH$, $\cdot ClO_3$ и $\cdot ClO_4$.

Скорость реакций, в которых ClO_4^- действует как окислитель, обычно мала в щелочных растворах, но велика в кислых.

12.7. Фторуглероды

Синтез фторуглеродных соединений — важная технологическая задача, так как их применение простирается от покрытий для термостойкой кухонной посуды и устойчивой к галогенам лабораторной аппаратуры до летучих хлорфторуглеродов, используемых в качестве хладагентов в кондиционерах и рефрижераторах. Производные фторуглеродов являются также предметом серьезных исследовательских синтетических работ, поскольку они часто обладают необычными свойствами.

Непосредственное взаимодействие алифатических углеводородов с фторидами металлов в качестве окислителя приводит к образованию связи C—F и HF как побочного продукта:

$$RH + 2CoF_3 \longrightarrow RF + 2CoF_2 + HF \quad (R — алкил или арил)$$

Если R — арил, реакция с CoF_3 приводит к образованию циклического насыщенного фторида:

$$C_6H_6 + 18COF_3 \longrightarrow C_6F_{12} + 18CoF_2 + 6HF$$

Сильный окисляющий и фторирующий агент CoF_3, используемый в этих реакциях, регенерируется взаимодействием CoF_2 с фтором:

$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$

Другим важным методом образования связи C—F является обмен галогенов в реакции неокисляющего фторида типа HF с хлоруглеродом в присутствии катализатора, например SbF_3:

$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$$

Этот процесс применяется в широких масштабах при получении хлорфторуглеродов (хладонов), которые используются как охлаждающие жидкости, пропелленты в аэрозольных баллончиках и для вспенивания пористых пластмасс. К несчастью, хладоны, достигая стратосферы, катализируют разрушение озонового слоя и тем самым дают возможность опасному ультрафиолетовому излучению достичь земной поверхности. Они также вносят вклад в глобальное потепление[1].

При нагревании дифторхлорметан превращается в полезный мономер C_2F_4:

$$2CHClF_2 \xrightarrow{600-800^\circ C} C_2F_4 + 2HCl$$

Полимеризация тетрафторэтилена требует радикального инициирования:

$$nC_2F_4 \xrightarrow{ROO\cdot} (-CF_2-CF_2-)_n$$

Политетрафторэтилен продается под многими названиями, одно из которых тефлон. Он деполимеризуется при нагревании, этот процесс — наиболее удобный лабораторный способ получения тетрафторэтилена:

$$(-CF_2-CF_2-)_n \xrightarrow{600^\circ C} nC_2F_4$$

Хотя тетрафторэтилен не обладает высокой токсичностью, побочный продукт перфторизобутилен ядовит, и его присутствие требует аккуратного обращения с неочищенным тетрафторэтиленом.

Молекулярные и полимерные фторуглероды устойчивы к окислению, но взаимодействуют со щелочными металлами.

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ (ГРУППА 18/VIII)

У элементов группы 18/VIII периодической системы было много разных названий, которые сначала давали, а потом отменяли, по мере того как их различные свойства то открывали, то опровергали. Так, они назывались *редкие газы* и *инертные газы*, а в настоящее время называются **благородные газы**. Первое название неуместно, так как аргон далеко не редкий (он более распространен в атмосфере, чем CO_2). Второе стало неподходящим, когда были открыты соединения ксенона. Теперь употребляется название «благородные газы», так как оно отражает их низкую, но ощутимую реакционную способность.

12.8. Распространение в природе и получение

Благородные газы не были обнаружены вплоть до конца XIX в. из-за своей малой реакционной способности и поскольку они не встречаются в природе в концентрированном состоянии. Менделеев не оставил для них места в периодической таблице, поскольку периодичность химических свойств других элементов, на которой основывалась его таблица, не предполагала существования

[1] *Baird C.*, Environmental chemistry. W.H. Freeman & Co, New York, 1995; *Gray H. B., Simon J. D., Trogler W. C.*, Braving the elements. University Science Books, Mill Valley, 1995.

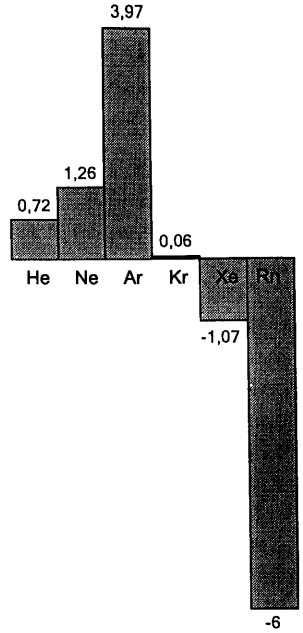


Рис. 12.15. Распространенность благородных газов в земной коре (приведены десятичные логарифмы распространенности в миллионных долях по объему в атмосфере) [*Emsley J.*, The elements. Oxford University Press (1998)].

благородных газов. Однако в 1868 г. в спектре Солнца была обнаружена новая линия, которую нельзя было отнести ни к одному известному элементу. Эта линия принадлежала, несомненно, новому элементу — гелию; и в свое время сам гелий и его соседи по группе были найдены на Земле.

Все благородные газы присутствуют в атмосфере. Содержание в земной коре и атмосфере аргона (0,94% по объему) и неона ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$%) делают эти два элемента более распространенными, чем такие обычные элементы, как мышьяк и висмут (рис. 12.15). Ксенон и радон — наиболее редкие из элементов этой группы. Радон является продуктом радиоактивного распада и, поскольку находится за висмутом, сам нестабилен. Элементы от неона до ксенона выделяют из жидкого воздуха при низкотемпературной дистилляции. Атомы гелия настолько легкие и двигаются в среднем так быстро, что не могут удерживаться земным гравитационным полем, поэтому основная масса гелия на Земле является продуктом α-распада радиоактивных элементов и заключена в горных породах. Высокое содержание гелия обнаружено в некоторых месторождениях природного газа (в основном в США и Восточной Европе), из которого его можно получить низкотемпературной дистилляцией. Часть гелия поступает от Солнца в виде солнечного ветра и α-частиц.

Низкие температуры кипения легких благородных газов (He — 4,2 K; Ne — 27,1 K; Ar — 87,3 K) являются следствием слабости дисперсионных сил между атомами и отсутствия других сил, связывающих их. Гелий имеет самую низкую температуру кипения среди всех веществ и широко используется в криогенной технике в качестве охлаждающего агента, в том числе для охлаждения сверхпроводящих магнитов для спектроскопии ЯМР и томографии. При охла-

ждении ^{4}He ниже 2,178 K он переходит во вторую жидкую фазу, известную как **гелий-II**. Эта фаза относится к супержидкостям (характеризуется сверхтекучестью), так как она не имеет вязкости. Твердый гелий образуется только под давлением.

Поскольку гелий обладает малой плотностью и негорюч, его используют в воздушных шарах и дирижаблях. Аргон в основном применяют для создания инертной атмосферы при производстве чувствительных к воздуху соединений и в качестве инертного газа, предотвращающего окисление металлов при сварке. Благородные газы также интенсивно используются в различных источниках света, включая привычные неоновые индикаторы, флуоресцентные лампы, ксеноновые импульсные лампы и лазеры (гелий-неоновый, ионные аргоновый и криптоновый). Во всех случаях электрический разряд, проходящий через газ, ионизирует атомы и переводит ионы и нейтральные атомы в возбужденное состояние, затем возбужденные частицы испускают электромагнитное излучение и возвращаются в основное состояние.

Радон, который является продуктом атомной энергетики и радиоактивного распада природных урана и тория, вреден для здоровья из-за ионизирующего излучения, возникающего при его радиоактивном распаде. Обычно он вносит небольшой вклад в радиационный фон, возникающий из-за космического излучения и от земных источников. Однако в местах, где почва, скалистые породы или строительные материалы содержат значительные концентрации урана, в зданиях были обнаружены большие количества радона.

Благородные газы одноатомны. Гелий используют как инертный газ, а также в источниках света — лазерах и электроразрядных лампах. Жидкий гелий — низкотемпературный охлаждающий агент. Радон — радиоактивное вещество, причем очень легко распространяется, поскольку является газом.

12.9. Соединения благородных газов

Способность благородных газов вступать в реакции исследовалась время от времени с момента их открытия, однако первые попытки получить их соединения были безрезультатны. В марте 1962 г. Нил Бартлетт из университета Британской Колумбии провел реакцию с участием благородного газа[1]. Сообщение Бартлетта, а затем, несколько недель спустя, группы Р. Хоппе из Мюнстерского университета привело к всплеску активности во всем мире. В течение года был открыт и охарактеризован ряд фторидных и кислородных соединений ксенона[2]. Но поле деятельности оказалось ограниченным, и за последнии годы прогресс в этой области очень незначителен.

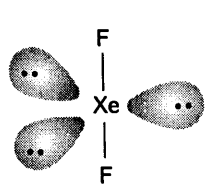
[1] Интересный отчет о первоначальных неудачах и конечном успехе в поиске соединений благородных газов можно найти в [*Lazlo P., Schroilgen G. J.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **27**, 479 (1988)].

[2] Хороший обзор о достижении в этой области [*Holloway J.* «Twenty-five years of noble gas chemistry». Chem. in Brit., 658 (1987)]. Детальное рассмотрение см. в [*Zemva B.*, In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King. Vol. 5. Wiley, New York, 1994, p. 2660].

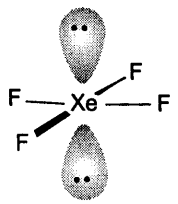
а) Синтез и строение фторидов ксенона

Мотивировка Бартлетта, обратившегося к изучению ксенона, состояла в том, что PtF_6 может окислять кислород с образованием твердого соединения, а потенциал ионизации ксенона близок к потенциалу ионизации молекулы O_2. Действительно, ксенон и PtF_6 дали твердое вещество, но реакция оказалась сложной и полностью описать образующееся соединение (или соединения) не удалось. Непосредственное взаимодействие ксенона и фтора дает ряд соединений со степенями окисления ксенона +2 (XeF_2), +4 (XeF_4), +6 (XeF_6).

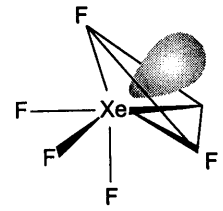
Молекулы XeF_2, XeF_4, XeF_6 являются соответственно линейной (**15**), плоско-квадратной (**16**) и искаженной октаэдрической (**17**). Строение твердого фторида XeF_6 более сложное, он содержит связанные через фторидные мостики катионы XeF_5^+. В растворе он дает тетрамеры Xe_4F_{24}. Первые две структуры согласуются с моделью ОЭПВО для атома Xe с пятью и шестью электронными парами соответственно, и они похожи по строению на изоэлектронные полигалогенидные анионы I_3^- и ClF_4^- (разд. 12.5). Структуры XeF_2 и XeF_4 достоверно определены многократными исследованиями с помощью дифракционных и спектроскопических методов. Аналогичные измерения для XeF_6 в газовой фазе привели к заключению, что молекула изменчива. Инфракрасные спектры и электронография показали, что искажение молекулы XeF_6 происходит по оси третьего порядка; предполагается, что треугольная грань из атомов F раскрывается, чтобы принять неподеленную пару электронов (как в **17**). Одно из объяснений изменчивости формы молекулы связано с перемещением неподеленной пары электронов от одной треугольной грани к другой.



15 XeF_2



16 XeF_4



17 XeF_6

Фториды ксенона получают непосредственным взаимодействием элементов, обычно в никелевом сосуде, который пассивируется под действием F_2 за счет образования защитной пленки NiF_2. Такая обработка также удаляет поверхностный оксид, который реагировал бы с фторидами ксенона. Условия синтеза, указанные в следующих уравнениях, показывают, что высшие фториды предпочтительней образуются при увеличении относительного содержания фтора

и общего давления:

$$Xe(г.) + F_2(г.) \xrightarrow{400^\circ C,\ 1\ атм} XeF_2(г.) \quad (Xe\ в\ избытке)$$

$$Xe(г.) + 2F_2(г.) \xrightarrow{600^\circ C,\ 6\ атм} XeF_4(г.) \quad (Xe : F_2 = 1 : 5)$$

$$Xe(г.) + 3F_2(г.) \xrightarrow{300^\circ C,\ 60\ атм} XeF_6(г.) \quad (Xe : F_2 = 1 : 20)$$

Возможен также простой синтез из элементов. Ксенон и фтор помещают в запаянную стеклянную ампулу (предварительно тщательно высушенную для предотвращения образования HF, способного разрушать стекло), а ампулу помещают на солнечный свет, вследствие чего медленно образуются красивые кристаллы XeF_2. Как говорилось ранее, фтор подвергается диссоциации под действием света (разд. 12.1), и в этом синтезе фотохимически генерированные атомы F реагируют с атомами Xe.

Ксенон реагирует с фтором с образованием ряда фторидов: XeF_2, XeF_4 и XeF_6.

б) Реакции фторидов ксенона

Реакции фторидов ксенона похожи на реакции межгалогенных соединений, содержащих элемент в высоких степенях окисления, причем преобладают окислительно-восстановительные реакции и реакции обмена. Одной из важных реакций XeF_6 является реакция, в которой фтор замещается на кислород:

$$XeF_6(тв.) + 3H_2O(ж.) \longrightarrow XeO_3(aq) + 6HF(г.)$$

$$2XeF_6(тв.) + 3SiO_2(тв.) \longrightarrow 2XeO_3(тв.) + 3SiF_4(г.)$$

Триоксид ксенона представляет серьезную опасность, поскольку это термодинамически неустойчивое соединение очень взрывчато. В щелочных водных растворах оксоанион Xe(VI) $HXeO_4^-$ медленно разлагается с одновременным диспропорционированием и окислением воды, что приводит к образованию перксенат-иона XeO_6^{4-} и ксенона. Другим важным химическим свойством фторидов ксенона является их высокая окислительная способность, что иллюстрируется следующими примерами:

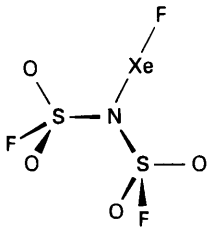
$$2XeF_2(тв.) + 2H_2O(ж.) \longrightarrow 2Xe(г.) + 4HF(г.) + O_2(г.)$$

$$XeF_4(тв.) + Pt(тв.) \longrightarrow Xe(г.) + PtF_4(тв.)$$

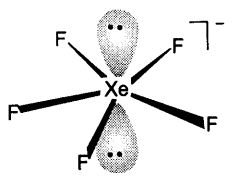
Как и межгалогенные соединения, фториды ксенона реагируют с сильными кислотами Льюиса с образованием катионов:

$$XeF_2(тв.) + SbF_5(ж.) \longrightarrow [XeF]^+[SbF_6]^-(тв.)$$

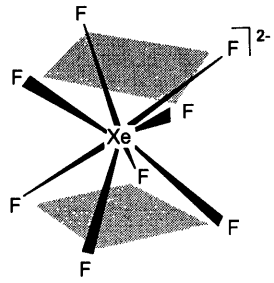
Эти катионы связаны с противоионами посредством фторидных мостиков. Синтезированы также соединения со связями Xe–N (**18**) и Xe–C, как в



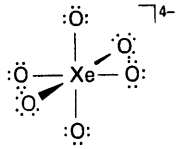
18 $FXeN(SO_2F)_2$



19 XeF_5^-



20 XeF_8^{2-}



21 XeO_6^{4-}

$[Xe(C_6F_5)][C_6F_5BF_3]$[1]. Существуют также доказательства образования парамагнитной частицы Xe_2^+.

Еще одним примером сходства с межгалогенными соединениями служит реакция XeF_4 с основанием Льюиса F^- в растворе ацетонитрила, в результате чего образуется ион XeF_5^-:

$$XeF_4 + [N(CH_3)_4]F \longrightarrow [N(CH_3)_4]XeF_5$$

Ион XeF_5^- имеет форму плоского пятиугольника (**19**), и по модели ОЭПВО две неподеленные пары электронов расположены в аксиальных позициях[2]. Давно известно также, что реакция XeF_6 с ионами F^- приводит к образованию XeF_7^- или XeF_8^{2-} в зависимости от относительного количества фторида. Строение изучено только для иона XeF_8^{2-}, который представляет собой квадратную антипризму (**20**), что трудно объяснить с помощью модели ОЭПВО, поскольку эта форма не учитывает положение неподеленной пары электронов на атоме Xe.

Пример 12.5. ***Синтез и строение соединения благородного газа.***

а) Опишите процесс синтеза перксената калия, исходя из ксенона и других реагентов по вашему выбору. б) Используя модель ОЭПВО, определите возможное строение перксенат-иона.

[1] [*Frohn H. J., Jakobs S.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 625 (1989)]. Во всех этих случаях группы, сильно оттягивающие электроны, присоединены к C или N, но этого не происходит в случае $HCNXeF^+$ [*Emara A. A. A., Schrobilgen G. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1644 (1987)].

[2] *Mahjoub A.-R., Seppelt K.*, "The structure of $[IF_8]^-$", Angew. Chem., **30**, 876 (1991).

Ответ. а) Соединения со связью Xe–O термодинамически неустойчивы, поэтому они не могут быть получены непосредственным взаимодействием ксенона и кислорода. Гексафторид ксенона XeF_6 при гидролизе дает XeO_3, который, как описано в тексте, в щелочном растворе подвергается диспропорционированию с образованием перксенат-иона XeO_6^{4-}. Таким образом, следует провести реакцию ксенона с избытком фтора при 300°C и давлении 60 атм в прочном никелевом контейнере. Затем получившийся XeF_6 может быть превращен в одну стадию в перксенат при взаимодействии с водным раствором KOH. Образовавшийся перксенат калия (в виде гидрата) может быть закристаллизован. б) Структура Льюиса перксенат-иона изображена на схеме (**21**). Модель ОЭПВО предсказывает октаэдрическое расположение шести связывающих электронных пар вокруг атома Xe и, следовательно, октаэдрическое строение.

Вопрос 12.5. Напишите уравнение реакции разложения ксенат-иона в щелочном растворе с образованием перксенат-иона, ксенона и кислорода.

Фториды ксенона открывают путь к получению соединений багородных газов с другими элементами помимо фтора и кислорода. Один из способов синтеза таких соединений — реакция нуклеофилов с фторидом ксенона. Например, реакция

$$XeF_2 + HN(SO_2F) \longrightarrow FXeN(SO_2F) + HF$$

проходит благодаря устойчивости выделяющегося HF и энергии образования связи Xe–N. Сильная кислота Льюиса типа AsF_5 способна отщепить F^- от продукта этой реакции, образуя катион $[XeN(SO_2F)]^+$. Другой путь к формированию связи Xe–N — реакция одного из фторидов ксенона с сильной кислотой Льюиса:

$$XeF_2 + AsF_5 \longrightarrow [XeF][AsF_6]$$

с последующим взаимодействием с основанием Льюиса типа CH_3CN с образованием $[CH_3CNXeF][AsF_6]$.

Фториды ксенона — сильные окислители; они также образуют комплексы с ионом F^- — XeF_5^-, XeF_7^- и XeF_8^{2-}. Их используют для получения соединений, содержащих связи Xe–O и Xe–N.

в) Соединения других благородных газов

Радон имеет меньшую энергию ионизации, чем ксенон, и поэтому можно предположить, что он образует соединения более охотно. Существуют доказательства образования RnF_2 и катионных соединений типа $[RnF^+][SbF_6^-]$, но детальное изучение осложнено их радиоактивностью[1]. Энергия ионизации криптона намного выше, чем ксенона (см. табл. 12.1), и его способность образовывать соединения сильно ограничена. Дифторид криптона KrF_2 получают действием электрического разряда или ионизирующего излучения на смесь криптона и фтора при низких температурах (−196°C). Как и XeF_2, соединение криптона — бесцветное летучее твердое вещество, его молекула линейна. Это термодинамически неустойчивое, чрезвычайно реакционноспособное вещество, которое следует хранить при низкой температуре.

[1] *Stein L.*, Inorg. Chem., **23**, 3670 (1984).

Известны фториды криптона и радона, но их химия изучена намного меньше, чем химия соединений ксенона.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Bard A. J., Parson R., Jordan J., Standard potentials in aqueous solution. Dekker, New York, 1985. См. главы о галогенах и «инертных» газах.

Canterford J. H., Colton R., Halides of the transition elements: halides of the second and third row transition metals. Willey, New York, 1968.

Brown D., Halides of the transition elements: halides of the lanthanides. Wiley, New York, 1968.

Selig H., Holloway J. H., "Cationic and anionic complexes of the noble gases". Topics in Current Chemistry, **124**, 33 (1984).

Thompson R. C., Reaction mechanisms of the halogens and oxohalogens species in acidic aqueous solution. In: Advances in inorganic and bioinorganic mechanisms, ed. A. G. Sykes, Vol. 4. Academic Press, New York, 1986.

Seppelt K., Lentz D., "Novel developments in noble gas chemistry". Phys. Inorg. Chem., **29**, 167 (1982).

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York, 1991 et seq. Серия томов содержит обзоры по индивидуальным галогенам и их соединениям, особое внимание уделяется практическому применению. Представлена также полезная информация о благородных газах.

Miller G. J., "Halides: solid state chemistry". In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 3. Wiley, New York, 1994, pp. 1343–57.

УПРАЖНЕНИЯ

12.1 По возможности без использования справочного материала выпишите галогены и благородные газы, как они расположены в периодической системе, и укажите закономерности в изменении: а) физических свойств при комнатной температуре и давлении (г., ж. или тв.); б) электроотрицательности; в) «жесткости» галогенид-ионов; г) цвета.

12.2 Опишите, как выделяют галогены из природных галогенидов, и изложите подход к этой проблеме с точки зрения стандартных электродных потенциалов. Напишите уравнения реакций и укажите условия из проведения.

12.3 Изобразите схематически электролизер для получения хлора. Напишите уравнения полуреакций в обеих частях ячейки, укажите направление диффузии ионов. Приведите уравнение нежелательной реакции, которая происходила бы, если ионы OH^- мигрировали через мембрану в анодное пространство.

12.4 Изобразите схематически форму вакантной σ^*-орбитали молекулы дигалогена и опишите ее роль с точки зрения кислотности по Льюису.

12.5 Трифторид азота NF_3 кипит при −129°C и не является основанием Льюиса. В отличие от него соединение с меньшей молекулярной массой NH_3 кипит при −33°C и хорошо известно как основание Льюиса. а) Укажите причину такого большого различия в летучести. б) Дайте возможное объяснение различия в основности.

12.6 Основываясь на сходстве галогенов и псевдогалогенов, а) напишите уравнение реакции дициана $(CN)_2$ с водным раствором гидроксида натрия; б) напишите уравнение возможной реакции избытка тиоцианата с окислителем MnO_2(тв.) в кислом водном растворе; в) нарисуйте вероятную структуру молекулы цианида триметилсилила.

12.7 а) Используя модель ОЭПВО, предскажите возможную форму частиц IF_6^+ и IF_7. б) Напишите уравнение реакции, в результате которой возможно получение $[IF_6][SbF_6]$.

12.8 Предскажите, будут ли следующие вещества при растворении делать жидкий BrF_3 более сильной кислотой или более сильным основанием Льюиса: а) SbF_5; б) SF_6; в) CsF.

12.9 Предскажите, будут ли следующие вещества при контакте с BrF_3 взрываться, и объясните свой ответ: а) SbF_5; б) CH_3OH; в) F_2; г) S_2Cl_2.

12.10 Процесс образования Br_3^- из бромида тетраалкиламмония и Br_2 характеризуется небольшим отрицательным значениям $\Delta_r G$. Напишите уравнение реакции (если она пойдет) $[NR_4][Br_3]$ с избытком I_2, растворенного в CH_2Cl_2; ответ поясните.

12.11 Объясните, почему CsI_3(тв.) устойчив по отношению к разложению на простые вещества, а NaI_3 — нет.

12.12 Нарисуйте вероятную структуру Льюиса для а) ClO_2, б) I_2O_5 и предскажите их формы и точечные группы симметрии.

12.13 а) Укажите формулы и возможные относительные кислотности бромной и иодной кислот. б) Какая из них более устойчива?

12.14 а) Укажите предполагаемую зависимость стандартных электродных потенциалов оксоанионов в водных растворах от значения pH. б) Подтвердите это расчетом потенциала восстановления ClO_4^- при pH 7 и сравните его с табличными данными для pH 0.

12.15 В соответствии с общим влиянием pH на стандартные электродные потенциалы оксоанионов объясните, почему диспропорционированию оксоанионов обычно способствует низкое значение pH.

12.16 Какой окислитель, хлорная или иодная кислота, реагирует легче в разбавленных водных растворах? Приведите механизм, объясняющий это различие.

12.17 а) Для каких из следующих анионов диспропорционирование термодинамически возможно в кислых растворах: ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-? (Если вы не знаете свойств этих ионов, определите их, используя таблицу стандартных электродных потенциалов.) б) Для какого из термодинамически возможных случаев скорость реакции очень мала при комнатной температуре?

12.18 Какие из следующих соединений взрывоопасны: а) NH_4ClO_4; б) $Mg(ClO_4)_2$; в) $NaClO_4$; г) $[Fe(OH_2)_6][ClO_4]_2$? Ответ поясните.

12.19 Объясните, почему гелий присутствует в малых концентрациях в атмосфере, хотя он второй по распространенности элемент во Вселенной.

12.20 Какой из благородных газов вы выберете в качестве: а) охлаждающей жидкости для самых низких температур; б) неопасного газа с наименьшей энергией ионизации для газоразрядных источников света; в) наиболее дешевой инертной атмосферы?

12.21 С помощью уравнений химических реакций и условий их проведения опишите способ синтеза: а) дифторида ксенона; б) гексафторида ксенона; в) триоксида ксенона.

12.22 Приведите формулу и опишите строение содержащих благородные газы частиц, которые изоструктурны а) ICl_4^-; б) IBr_2^-; в) BrO_3^-; г) ClF.

12.23 а) Приведите формулы Льюиса и укажите формальные заряды для ClO^-, Br_2 и XeF^+. б) Изолобальны ли эти частицы? в) Опишите их химическое сходство, о котором можно судить по их реакциям с нуклеофилами. г) Дайте обоснованное объяснение закономерностям в изменении электрофильности и основности.

12.24 а) Приведите структуру Льюиса для XeF_7^-. б) Предложите его возможное строение с учетом модели ОЭПВО и аналогий с другими анионами фторидов ксенона.

ЗАДАНИЯ

12.1 Многие кислоты и соли галогенов в положительных степенях окисления не значатся в каталогах основных международных поставщиков химических реактивов: а) $KClO_4$ и KIO_4 доступны, а $KBrO_4$ — нет; б) $KClO_3$, KIO_3 и $KBrO_3$ — все доступны; в) $NaClO_2$ и $NaBrO_2{\cdot}3H_2O$ являются доступными, тогда как соли иона IO_2^- — нет, г) соли ClO^- в отличие от гипобромитов и гипоиодитов доступны. Приведите возможные причины отсутствия готовых солей ряда оксоанионов.

12.2 Найдите некорректные утверждения в следующем описании и исправьте их. а) Окисление галогенидов является единственным промышленным методом получения галогенов от F_2 до I_2. б) ClF_4^- и I_5^- изолобальны и изоструктурны. в) Механизм реакций окисления оксоанионами галогенов обычно включает перенос атомов, примером служит перенос атома O при окислении SO_3^{2-} гипохлорит-ионом. г) Периодат-ион является более удобным окислителем, чем перхлорат, так как он может координировать восстановитель к атому I(VII), тогда как Cl(VII) в перхлорате недоступен для восстановителя.

12.3 Реакцию иона I^- часто используют для титрования ClO^-, так как в результате образуется интенсивно окрашенный ион I_3^- наряду с Cl^- и H_2O. Хотя это и не было доказано, считалось, что инициирование реакции осуществляется при переносе атома O от Cl к I. Однако теперь полагают, что реакция происходит с переносом атома Cl, причем образуется промежуточная частица ICl. [*Kumar K., Day R. A., Margerum D. W.*, Inorg. Chem., **25**, 4344 (1986)]. Обобщите доказательства того, что происходит перенос атома Cl.

12.4 На схеме (**9**) указаны длины связи и углы в ионе I_5^+; опишите связь с точки зрения двухцентровых и трехцентровых σ-связей и объясните строение иона с точки зрения модели ОЭПВО.

12.5 Прежде F_2 мог быть получен только электрохимически. В работе [*Christe K. O.*, Inorg. Chem., **25**, 3721 (1986)] предложен другой способ. Напишите для него уравнения реакций и объясните возможность их проведения.

12.6 Сообщение о первом соединении, содержащем связь Xe—N, было опубликовано в статье [*LeBlond R. D., DesMarteau D. D.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 554 (1974)]. Обобщите метод синтеза и способы исследования. (Предложенное строение было позже подтверждено рентгенографически.)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5

Предисловие к русскому изданию 7

Предисловие 8

Благодарности 11

Список принятых обозначений 12

Часть I. Теоретические основы неорганической химии

Глава 1. Строение атома 16
Происхождение химических элементов 17
1.1. Ядерный синтез легких элементов 17
1.2. Ядерный синтез тяжелых элементов 21
1.3. Классификация химических элементов 22
Строение водородоподобных атомов 25
1.4. Основные принципы квантовой механики 25
1.5. Атомные орбитали 27
Многоэлектронные атомы 36
1.6. Проникновение и экранирование 37
1.7. Принцип построения электронной конфигурации основного состояния атома 41
1.8. Основные атомные характеристики 45
Рекомендуемая литература 58
Упражнения 59
Задания 60

Глава 2. Структуры простых твердых тел 61
Шаровые упаковки 62
2.1. Элементарная ячейка и описание кристаллической структуры 62
2.2. Плотнейшие шаровые упаковки 63
2.3. Пустоты в плотнейших упаковках 64
Структуры металлов 67
2.4. Политипия 68
2.5. Структуры, не являющиеся плотнейшими упаковками 68
2.6. Полиморфизм металлов 71
2.7. Атомные радиусы металлов 73
2.8. Сплавы 74
Ионные соединения 76
2.9. Основные структурные типы ионных соединений 77
2.10. Некоторые закономерности в строении ионных кристаллов 85
2.11. Энергия ионной связи 89

2.12. Энтальпия решетки и свойства кристаллов 99
Рекомендуемая литература 104
Упражнения 105
Задания 106

Глава 3. Строение молекул и химическая связь 108
Структуры Льюиса 108
3.1. Правило октета 108
3.2. Свойства связей и структура 116
3.3. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки 122
Метод валентных связей 126
3.4. Молекула водорода 126
3.5. Гомоядерные двухатомные молекулы 128
3.6. Многоатомные молекулы 129
Метод молекулярных орбиталей 134
3.7. Введение в теорию 134
3.8. Гомоядерные двухатомные молекулы 138
3.9. Гетероядерные двухатомные молекулы 145
3.10. Свойства связей с точки зрения метода молекулярных орбиталей 150
Молекулярные орбитали многоатомных молекул 153
3.11. Построение молекулярных орбиталей 154
3.12. Общий подход к описанию многоатомных молекул 158
3.13. Анализ геометрии молекул в рамках метода молекулярных орбиталей 167
Метод молекулярных орбиталей и строение твердых тел 170
3.14. Зонная теория 172
3.15. Полупроводники 181
3.16. Сверхпроводимость 185
Рекомендуемая литература 186
Упражнения 187
Задания 189

Глава 4. Симметрия молекул 191
Введение в теорию симметрии 191
4.1. Операции симметрии и элементы симметрии 191
4.2. Точечные группы симметрии молекул 197
Использование теории симметрии 201
4.3. Полярные молекулы 201
4.4. Хиральные молекулы 203
Симметрия орбиталей 204
4.5. Таблицы характеров и обозначения типов симметрии 205
4.6. Интерпретация таблицы характеров 208
4.7. Построение молекулярных орбиталей 211
Симметрия молекулярных колебаний 214
4.8. Колебания молекул: моды колебаний 214
4.9. Анализ симметрии 218
Рекомендуемая литература 227
Упражнения 227
Задания 228

Глава 5. Кислоты и основания 230
Кислотность по Брёнстеду 230
5.1. Кислотно-основное равновесие в воде 232
5.2. Нивелирующий эффект растворителя 237

Закономерности в изменении кислотности по Брёнстеду ... 239
5.3. Закономерности в изменении силы аквакислот ... 241
5.4. Простые оксокислоты ... 242
5.5. Безводные оксиды ... 246
5.6. Образование полиоксосоединений ... 248
Кислотность по Льюису ... 253
5.7. Примеры кислот и оснований Льюиса ... 254
5.8. Кислоты элементов групп бора и углерода ... 256
5.9. Кислоты элементов групп азота и кислорода ... 259
5.10. Молекулы галогенов как кислоты Льюиса ... 261
Классификация кислот и оснований Льюиса ... 262
5.11. Основные типы реакций ... 262
5.12. Жесткие и мягкие кислоты и основания ... 264
5.13. Термодинамические параметры кислотности ... 268
5.14. Растворители как кислоты и основания ... 270
Гетерогенные кислотно-основные реакции ... 274
Рекомендуемая литература ... 275
Упражнения ... 275
Задания ... 278

Глава 6. Окисление и восстановление ... 281
Извлечение элементов ... 282
6.1. Химические элементы, получаемые восстановлением ... 282
6.2. Химические элементы, получаемые окислением ... 290
Окислительно-восстановительные потенциалы ... 292
6.3. Окислительно-восстановительные полуреакции ... 292
6.4. Кинетические факторы ... 297
Окислительно-восстановительная устойчивость в воде ... 304
6.5. Реакции с участием воды ... 304
6.6. Диспропорционирование ... 307
6.7. Окисление атмосферным кислородом ... 309
Представление данных о потенциалах в виде диаграмм ... 310
6.8. Диаграммы Латимера ... 310
6.9. Диаграммы Фроста ... 313
6.10. Зависимость от pH ... 319
Влияние комплексообразования на потенциалы ... 324
Рекомендуемая литература ... 325
Упражнения ... 326
Задания ... 328

Глава 7. Комплексные соединения *d*-металлов ... 330
Строение и симметрия ... 331
7.1. Состав и строение комплексов ... 332
7.2. Наиболее типичные лиганды и номенклатура ... 345
7.3. Изомерия и хиральность ... 350
Связь и электронное строение ... 356
7.4. Теория кристаллического поля ... 357
7.5. Электронное строение четырехкоординационных комплексов ... 369
7.6. Теория поля лигандов ... 372
Реакции комплексов ... 379
7.7. Равновесие реакции комплексообразования ... 380
7.8. Скорости и механизмы замещения лигандов ... 386
Рекомендуемая литература ... 390

Упражнения ... 390
Задания ... 393

Часть II. Систематическая химия элементов

Глава 8. Водород ... 396
Водород как химический элемент ... 396
8.1. Свойства ядра водорода ... 397
8.2. Атомы и ионы водорода ... 399
8.3. Свойства и реакции молекулярного водорода ... 400
Классификация соединений водорода ... 404
8.4. Молекулярные соединения ... 405
8.5. Ионные гидриды ... 411
8.6. Металлоподобные гидриды ... 413
Получение и химические свойства соединений водорода ... 415
8.7. Синтез и устойчивость ... 416
8.8. Механизмы реакций с участием соединений водорода ... 419
Электронодефицитные гидриды элементов группы бора ... 421
8.9. Диборан ... 421
8.10. Тетрагидридоборат-ион ... 426
8.11. Гидриды алюминия и галлия ... 428
Гидриды элементов группы углерода ... 429
8.12. Силаны ... 429
8.13. Герман, станнан и плюмбан ... 432
Электроноизбыточные соединения элементов групп 15/V — 17/VII ... 432
8.14. Аммиак ... 433
8.15. Фосфин, арсин и стибин ... 434
8.16. Вода ... 435
8.17. Сульфид, селенид и теллурид водорода ... 436
8.18. Галогениды водорода ... 436
Рекомендуемая литература ... 437
Упражнения ... 437
Задания ... 439

Глава 9. Металлы ... 441
Общие свойства металлов ... 441
Металлы *s*-блока периодической системы ... 444
9.1. Распространенность элементов и получение простых веществ ... 445
9.2. Окислительно-восстановительные реакции ... 446
9.3. Бинарные соединения ... 446
9.4. Комплексообразование ... 448
9.5. Низшие оксиды, электриды и алкалиды ... 451
Металлы *d*-блока периодической системы ... 453
9.6. Распространенность элементов и получение простых веществ ... 454
9.7. Высшие степени окисления ... 455
9.8. Промежуточные степени окисления ... 468
9.9. Соединения *d*-элементов со связями металл–металл ... 472
9.10. Благородные металлы ... 479
9.11. Сульфиды металлов и сульфидные комплексы ... 482
Элементы 12-й группы ... 486
9.12. Распространенность элементов и получение простых веществ ... 487
9.13. Окислительно-восстановительные реакции ... 487
9.14. Координационная химия ... 489

Металлы p-блока периодической системы 489
9.15. Распространенность элементов и получение простых веществ 490
9.16. Металлы группы 13/III 492
9.17. Олово и свинец 495
9.18. Висмут 497
Металлы f-блока периодической системы 499
9.19. Распространенность элементов и получение простых веществ 499
9.20. Лантаниды 501
9.21. Актиниды 505
Рекомендуемая литература 510
Упражнения 510
Задания 512

Глава 10. Группы бора и углерода 515
Элементы 515
Группа бора (группа 13/III) 518
10.1. Распространенность элементов и получение простых веществ 518
10.2. Соединения бора с электроотрицательными элементами 519
10.3. Кластеры бора 528
10.4. Синтез высших боранов и боргидридов 538
10.5. Металлобораны 541
10.6. Карбораны 542
Группа углерода (группа 14/IV) 545
10.7. Распространенность элементов и получение простых веществ 546
10.8. Алмаз и графит 546
10.9. Соединения углерода с электроотрицательными элементами 555
10.10. Карбиды 562
10.11. Кремний и германий 565
10.13. Соединения кремния с кислородом 567
10.14. Алюмосиликаты 569
10.15. Силициды 575
Рекомендуемая литература 575
Упражнения 576
Задания 578

Глава 11. Группы азота и кислорода 580
Элементы 580
Группа азота 582
11.1. Распространенность элементов и получение простых веществ 582
11.2. Активация азота 587
11.3. Галогениды 589
11.4. Оксиды и окислительно-восстановительные реакции в водных растворах 592
11.5. Соединения азота с фосфором 604
Группа кислорода 606
11.6. Распространенность элементов и получение простых веществ 606
11.7. Галогениды 609
11.8. Кислород и оксиды p-элементов 611
11.9. Оксиды металлов 618
11.10. Сульфиды, селениды и теллуриды металлов 619
11.11. Соединения, содержащие циклы и кластеры p-элементов 620
Рекомендуемая литература 624
Упражнения 625

Задания 626

Глава 12. Галогены и благородные газы 628
Элементы 629
Галогены (группа 17/VII) 631
12.1. Распространенность элементов и получение простых веществ 631
12.2. Закономерности в изменении свойств 633
12.3. Псевдогалогены 638
12.4. Межгалогенные соединения 640
12.5. Галогенидные комплексы и полигалогениды 645
12.6. Соединения галогенов с кислородом 649
12.7. Фторуглероды 663
Благородные газы (группа 18/VIII) 664
12.8. Распространение в природе и получение 664
12.9. Соединения благородных газов 666
Рекомендуемая литература 671
Упражнения 671
Задания 673

Серия: Лучший зарубежный учебник

Учебное издание

Шрайвер Дувард , Эткинс Питер

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 1

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*
Ведущий редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*
Художник *П. Инфантэ*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *В. Н. Титаренко* в пакете TEX

Подписано к печати 23.06.04. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура Computer Modern. Объем 21,25 бум. л. Усл. печ. л. 55,25. Уч.-изд. л. 46,54.
Изд. № 3/9805. Тираж 2500 экз. Заказ 8385.

Издательство «Мир»
Министерства культуры и средств массовых коммуникаций РФ
107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диапозитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ГУП «Брянское областное полиграфическое объединение»
241019, г. Брянск, пр-т Ст. Димитрова, 40

Перевод единиц

При 298,15 К RT = 2,4790 кДж/моль, RT/F = 25,693 мВ
1 атм = 101,325 кПа = 760 торр (точно) или 760 мм рт. ст.

1 бар = 10^5 Па
1 эВ = $1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96,485 кДж/моль = 8065,5 $см^{-1}$
1 $см^{-1}$ = $1{,}986 \cdot 10^{-23}$ Дж = 11,96 Дж/моль = 0,1240 мэВ
1 кал = 4,184 Дж (точно)
1 Д (дебай) = $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м
1 Тл = 10^4 Гс
1 Å (ангстрем) = 100 пм
1 М = 1 моль/л

Физические постоянные

Физическая постоянная	Символ	Значение
Скорость света в вакууме	c	$2{,}997925 \cdot 10^8$ м/с
Заряд электрона	e	$1{,}602177 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	$9{,}6485 \cdot 10^4$ Кл/моль
Постоянная Больцмана	k	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_A$	8,31451 Дж/(К·моль)
Постоянная Планка	h	$6{,}62608 \cdot 10^{-34}$ Дж· с
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}05457 \cdot 10^{-34}$ Дж· с
Постоянная Авогадро	N_A	$6{,}02214 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$
Атомная единица массы	а. е. м.	$1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9{,}10939 \cdot 10^{-31}$ кг
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ε_0	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9{,}27402 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5{,}29177 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c\varepsilon_0^2$	$1{,}09737 \cdot 10^5$ $см^{-1}$

Префиксы (в скобках приведено английское сокращение)

ф (f)	п (p)	н (n)	мк (μ)	м (m)	с (c)	д (d)	к (k)	М (M)	Г (G)
фемто	пико	нано	микро	милли	санти	деци	кило	мега	гига
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дувард Шрайвер – известный американский ученый, профессор Северо-Западного университета (США), член научных обществ ряда стран, обладатель наград Лондонского Королевского общества и Американского химического общества. Область научных интересов – химия кластерных соединений переходных металлов (получены новые материалы кластерной природы с необычными свойствами, обусловленными сочетанием окислительно-восстановительной активности и селективности к размеру реагирующих частиц). Член редакционных коллегий ведущих научных журналов: Inorganic Synthesis, Journal of Coordination Chemistry, Journal of Cluster Science.

Питер Эткинс – известный английский ученый, профессор Оксфордского университета. Окончил Лестерский университет. Работал в Калифорнийском университете (США). С 1965 г. читает курс физической химии в Оксфорде. Область научных интересов – теоретическая химия. Автор нескольких фундаментальных учебников по основным областям химии (физической, неорганической, общей, квантовой химии), получивших мировое признание, а также научно-популярных книг. Многие книги проф. П. Эткинса изданы на русском языке в издательстве "Мир", среди них "Физическая химия" (в 2-х т., 1980), "Кванты: справочник концепций" (1977), "Порядок и беспорядок в природе" (1987), "Молекулы" (1991).

1

Д. Шрайвер, П. Эткинс

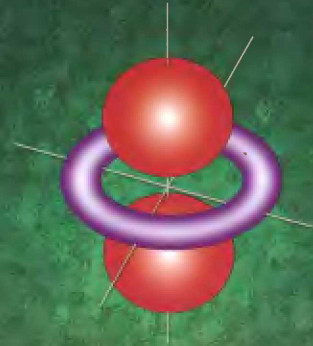
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Д. Шрайвер, П. Эткинс

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1



Издательство «МИР»