

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

**Р.Б. НИКОЛАЕВА, С.В. САЙКОВА**

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**В двух частях  
Часть II**

**Химия элементов и их соединений**

Учебное пособие

Пятое издание

Красноярск  
СФУ  
2015

УДК 546(07)  
ББК 24.2я73  
Н 632

Рецензенты: А.В. Нечепуренко – канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой неорганической и аналитической химии КГАЦМиЗ; Л.А. Бендерская – канд. хим. наук, ст. препод. кафедры довузовской подготовки КГАЦМиЗ

Николаева Раиса Борисовна, Сайкова Светлана Васильевна  
Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть 2. Химия элементов и их соединений / Сиб. федер. ун-т. – Красноярск: СФУ (5-е изд.), 2015, стр. 96.

Данная работа является второй частью учебного пособия по теории неорганической химии для студентов-химиков первого курса. Представляет собой системное изложение основных закономерностей, наблюдаемых в свойствах элементов (и веществ ими образуемых) в подгруппах и периодах таблицы Д.И. Менделеева. Рассматривается также диагональное сходство элементов и функциональная аналогия для их соединений.

Излагаемый материал тесно увязывается с электронным строением атомов (в частности, с явлениями кайносимметрии, вторичной периодичности и т.п.), с современными теориями химической связи (ММО, ТКП, ТГВС и др.), с термодинамикой и кинетикой химических процессов (с указанием какая именно реакционная активность вещества: термодинамическая или кинетическая, – является определяющей при данном химическом поведении).

Информация по d-элементам излагается не по каждой подгруппе отдельно (как принято в учебной литературе), а сразу по всем подгруппам и декадам как совокупность общих закономерностей в изменении свойств элементов и их соединений (а также частных исключений из них) с привлечением необходимых объяснений.

Систематизированный таким образом и логически выстроенный материал, на взгляд авторов, должен способствовать развитию химического мышления и творческих способностей студентов.

Однако данное пособие не заменяет основных учебников и должно использоваться наряду с ними. Может быть также рекомендовано аспирантам и (как методическая разработка) преподавателям химии.

УДК 546(07)  
ББК 24.2я73

© Сибирский  
федеральный  
университет, 2015

ISBN 978-5-7638-2417-9

## Список принятых сокращений и условных обозначений<sup>1</sup>

$\alpha$ – степень диссоциации	ММО – метод молекулярных орбиталей
$\alpha_r$ – степень гидролиза	ММС – межмолекулярные связи
<b>e</b> – электрон	МО – молекулярная орбиталь
$\delta$ – эффективный заряд атома в соединении	н.у. – нормальные условия
Н-связь – водородная связь	НЭП – несвязывающая электронная пара
I – потенциал ионизации атома	об.у. – обычные условия
L – лиганд	ОВП – окислительно-восстановительный потенциал
$N_A$ – число Авогадро	ОВР – окислительно-восстановительная реакция
R – орбитальный радиус атома	$\Pi_r$ – произведение реакции
Z – заряд ядра атома	$\Pi_{п.о.}$ – произведение полуреакции окисления
а.е.м. – атомная единица массы	ПР – произведение растворимости
а.к. – активированный комплекс	разл. – разлагается
б/в – безводный	РЗМ – редкоземельные металлы
б/ц – бесцветный	РЗЭ – редкоземельные элементы
БГ – благородный газ	
B – валентность	ст.ок. – степень окисления
взрыв. – взрывает	ст.у. – стандартные условия
ДВ – дисперсионные взаимодействия	
ДЭС – двойной электрический слой	T – температура
жидк. – жидкость	т.кип – температура кипения
ИПВ – исходные простые вещества	т.пл. – температура плавления
КС – комплексное соединение	т.разл. – температура разложения
к.ч. – координационное число	ТКП – теория кристаллического поля
$K_d$ – константа диссоциации	ТЭД – теория электролитической диссоциации
$K_a$ – термодинамическая константа равновесия	ХС – химические связи
$K_b$ – ионное произведение воды	ц.а. – центральный атом
$K_r$ – константа гидролиза	ЩЗМ – щелочноземельные металлы
конц. – концентрированный	ЩМ – щелочные металлы
M – металл	Э – элемент
мас. – массовые	ЭО – электроотрицательность
МВС – метод валентных связей	ЭСПЛ – энергия стабилизации полей лигандов
МГВС – метод гипервалентных связей	ЭЯНЭУ – экранирование ядра невалентными электронными уровнями

## ВВЕДЕНИЕ

Наука – вот то величайшее благо, которое мы, к сожалению, слишком мало ценим, но которому мы бесконечно много обязаны. Нет ничего опаснее, как тенденции увлекаться практикой, забывая о теории.

Л.А. Чугаев

Неорганическую химию часто определяют как химию элементов<sup>2</sup> (Э) и образуемых ими простых<sup>3</sup> и сложных веществ, поэтому она служит основной базой тех наук, которые

<sup>1</sup> Условные обозначения даны также в учебном пособии [7] в приложении 1 (здесь и далее в квадратных скобках указан порядковый номер в библиографическом списке, приведенном в конце данного пособия).

<sup>2</sup> Элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

<sup>3</sup> Отметим, что в английском языке слово «element» означает и «элемент», и «простое вещество», видимо, поэтому происходит неоправданное смешение этих понятий в русском языке.

имеют дело с веществом (биология, медицина, археология и т.п.), а также является **основой** аналитической, органической, коллоидной и других областей химии.

В свою очередь научная основа неорганической химии – это **Периодическая система** элементов Д.И. Менделеева, представляющая собой форму строгого математического описания **Периодического закона**. Его современная формулировка звучит так: «Свойства элементов, а **потому** и свойства их соединений<sup>1</sup> находятся в **периодической** зависимости от **заряда ядра** их атомов».

Днем рождения Периодической системы считается 18 февраля 1869 года, когда Менделеев составил первый вариант **периодической таблицы**, включивший 56 из 64 известных к тому времени Э. (В 2004 г. получен 116-й элемент.)

Подчеркнем, что таблица – это графическое (чаще двумерное) изображение Периодической системы. Так что система одна, а вариантов таблиц, составленных разными авторами, известно уже более 600. Наиболее часто используют два варианта: **длиннопериодную** таблицу Сиборга и **короткопериодную** – Менделеева (в современном исполнении). Первый вариант наглядно отражает **электронное** строение атомов; а таблица Менделеева наиболее удачно представляет **аналогию** в свойствах элементов, расположенных в главных и побочных подгруппах.

Значение Периодической системы трудно переоценить. По словам Н. Бора, она – фундаментальное обобщение, не имеющее себе равных; благодаря ей, химия стала стройной наукой со своей внутренней логикой и структурой.

Поэтому изучение неорганической химии – это, прежде всего, постижение **закономерностей** в изменении различных характеристик элементов (и их соединений) в периодах и группах таблицы, а также нахождение и объяснение корреляций между структурой и свойствами химических объектов; и лишь во вторую очередь – знание фактического материала. Последнее в полном объеме практически невозможно, т.к. уже известно порядка 20 млн. веществ и каждый день синтезируют новые.

## ВОДОРОД

«Водород – это топливо будущего», «Эра водородной энергетики».

Заголовки журнальных статей 60-х – 80-х годов XX в.

### Свойства и применение

Первый элемент таблицы Менделеева – водород (электронная конфигурация  $1s^1$ ) наиболее резко отличается по свойствам от остальных Э, хотя обнаруживает много общего и с галогенами – элементами VIIA группы, и со щелочными металлами (ЩМ) – IA группа, а также с углеродом – из IVA группы.

Рассмотрим, в чем заключается сходство Н с указанными элементами.

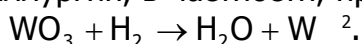
**Объединяет** водород и ЩМ, **во-первых**, то, что Н тоже является s-Э и имеет **один валентный** электрон (e), поэтому наблюдается **подобие** их атомных спектров.

**Во-вторых**, водород и щелочные металлы сходны в способности их простых веществ проявлять **восстановительные** свойства. Причем величина  $I_1$  в IA подгруппе от Cs к Н закономерно **растет** в соответствии с уменьшением атомного радиуса (r) и снижением эффекта **экранирования ядра невалентными электронными уровнями** (эффект ЭЯНЭУ). Это одна из причин того, что восстановительные свойства водорода гораздо менее выражены, чем у ЩМ ( $E^0(H^+ / H_2) = 0,00$  В, а  $E^0(M^+ / M) \leq -2,71$  В). Поэтому проявляются лишь по отношению к простым веществам **типичных** неметаллов, имеющих

<sup>1</sup> В современной химии термины «вещество» и «соединение» – практически синонимы.

достаточно высокую электроотрицательность (ЭО): от фтора (ЭО=4) до серы и углерода<sup>1</sup> (ЭО=2,5). (Причем реакции  $H_2$  с  $N_2$  и  $Cl_2$  имеют промышленное значение – см. ниже).

Водород восстанавливает также оксиды, если они термодинамически менее устойчивы, чем образующаяся при реакции вода, т.е. значение  $\Delta G_f$  оксида должно быть менее отрицательным, чем  $\Delta G_f$  воды (с учетом стехиометрии реакции!). Это используется в металлургии, в частности, при получении вольфрама:



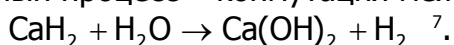
.Отметим, что взаимодействия с **атомарным** водородом ("Н") происходят активнее, чем с молекулярным из-за лучшей (?)<sup>3</sup> **кинетики** и большей (?) **термодинамической** обусловленности. Более высокая активность "Н" как восстановителя (какая?) видна из сравнения значений ОВП:  $E^0(H^+ / "H") = -2,10$  В, а  $E^0(H^+ / H_2) = 0,00$  В.

**В третьих**, подобие Н и ЩМ в том, что в водных растворах они могут давать только **однозарядные** гидратированные катионы. Причем от  $Cs^+$  к  $H^+$  в соответствии с уменьшением  $r$  и, следовательно, повышением **зарядовой плотности** иона<sup>4</sup>, связь с  $H_2O$  упрочняется настолько, что  $H^+$  является, по сути, ионом гидроксония  $H_3O^+$ .

**Наибольшее подобие водорода галогенам** (Г) и, наоборот, **резкое отличие** его от ЩМ, наблюдается, **во-первых**, при образовании **простых** веществ. Так, наличие в атомах ЩМ **свободных** валентных орбиталей и **низкие** значения  $I_1$  ( $\leq 5,4$  эВ) способствуют **делокализации** электронов с формированием при обычных условиях (об.у.) **металлической** решетки вещества. Напротив, атом водорода, будучи **одновалентным** и имея **высокое** значение  $I_1$  (13,6 эВ<sup>5</sup>), образует **одну локализованную** ковалентную связь со **вторым** атомом Н, формируя **двухатомные** молекулы, **как и галогены**.

**Во-вторых**, сходство Н и Г состоит в том, что **до завершения** их валентного слоя не достает **одного е**. Как следствие,  $H_2$  (подобно  $Г_2$ ) может проявлять **окислительные** свойства (в отличие от ЩМ), переходя в степень окисления (ст.ок.) –1. Однако сродство Н к электрону (0,78 эВ) значительно ниже, чем даже у иода (3,29 эВ), так что  $H_2$  окисляет лишь **активные** металлы. При этом образуются гидриды, которые имеют **ионную** решетку, как и галиды – это **третий** признак подобия Н и Г.

Подчеркнем, что, являясь и окислителем, и восстановителем,  $H_2$ , тем не менее, при об.у. **не дисмутирует**<sup>6</sup> в отличие от  $Г_2$  (см. раздел «Галогены»), поскольку энергия сродства Н к **е много меньше**, чем  $I_1$  (см. выше). Напротив, практически до конца идет обратный процесс – коммутация между протоном и гидрид-ионом:



Иначе говоря, гидриды, в отличие от галидов, не существуют в водных растворах, т.к. реагируют с  $H_2O$  **необратимо**. Поэтому они (например,  $CaH_2$ ) применяются как **эффективные осушители** (даже от следов влаги). Их используют также для получения водорода (в полевых условиях) и в качестве сильных восстановителей ( $E^0(H_2 / H^-) = -2,23$  В).

**Сходство водорода и углерода** обнаруживается в **близости** их ЭО (2,1 и 2,5, соответственно), которые, к тому же, имеют **среднее** значение по шкале Полинга. Это означает, и у Н, и у С нет особой склонности отдавать или присоединять электроны,

<sup>1</sup> С  $I_2$  (хотя ЭО(I) = 2,6) при 25<sup>0</sup>С реакция термодинамически не обусловлена ( $\Delta G_f^0(HI) = 1,78$  кДж/моль).

<sup>2</sup> Здесь и далее приводятся лишь схемы процессов, а **не уравнения**.

<sup>3</sup> Здесь и далее знак (?) означает, что объяснение **подобному** явлению было дано выше или в пособии [9].

<sup>4</sup> Зарядовая плотность иона – это отношение заряда иона к площади его поверхности (условной).

<sup>5</sup> Даже у атома хлора значение потенциала ионизации (13,0 эВ) ниже, чем у водорода.

<sup>6</sup> Дисмутация идет только в жестких условиях:  $H_{2(r)} + 2NaCl(\text{расплав}) = 2NaN + 2HCl^{\uparrow}$ .

<sup>7</sup> Здесь и далее приводятся лишь схемы процессов, а **не уравнения**.

поэтому они оба образуют (как между собой, так и с другими элементами) преимущественно **ковалентные** связи. Подчеркнем, что эти связи самые прочные среди гомогенных ХС (особенно Н–Н) из-за сравнительно малого атомного радиуса этих элементов, а также вследствие того, что в атомах Н и С число валентных **е равно** числу валентных орбиталей. (Следовательно, при образовании химической связи не может быть таких **ослабляющих** ее факторов, как **отталкивающее** действие несвязывающих электронных пар (НЭП) или, напротив, **дефицит е** на валентном уровне [9].)

В той или иной степени водород обнаруживает сходство и с Э других подгрупп II-го периода, кроме благородного элемента (БЭ). Так что можно поместить Н в одну длинную клетку, расположенную над всеми группами с IA по VIIA.

**Однако водород имеет и свои особенности. Первая** особенность: частицы  $H_2$  **очень жесткие**, т.к. содержат **всего 2 е**, удерживаемых двумя ядрами **очень прочно** (из-за отсутствия эффекта ЭЯНЭУ), поэтому молекулы  $H_2$  обладают **незначительной** поляризуемостью, а следовательно, связаны друг с другом **очень слабыми** дисперсионными взаимодействиями (ДВ) [9]. **Вторая** особенность: частицы  $H_2$  имеют **минимальную** величину  $M_r$ , поэтому крайне **подвижны**.

Как результат проявления указанных **двух** особенностей требуется **значительное охлаждение для конденсирования**<sup>1</sup> водорода – самого (после гелия) легкоплавкого ( $-259,1^0C$ ) и легкокипящего ( $-252,2^0C$ ) простого вещества. Это используется для выделения  $H_2$  из газовых смесей вымораживанием остальных компонентов.

Слабой поляризуемостью молекул водорода объясняется также то, что он бесцветен (б/ц), не имеет вкуса и запаха, незначительно растворяется в воде (20 мл в 1 л при нормальных условиях<sup>2</sup> (н.у.)) и еще меньше – в органических жидкостях.

Как следствие самой низкой молекулярной массы,  $H_2$  является **наилегчайшим** газом (его плотность в 14,4 раз меньше, чем воздуха). Поэтому им наполняют стратостаты, дирижабли и т.п. Легкость водорода служит причиной низкого содержания его в атмосфере ( $10^{-4}\%$ ) – хотя листья растений постоянно выделяют  $H_2$  при дыхании; образуется он и при анаэробном разложении (т.е. без доступа  $O_2$ ) органических веществ, но улетучивается в космос.

**Третья** особенность водорода состоит в том, что протон  $H^+$ , в отличие от всех остальных катионов, **не имеет электронов!** Поэтому, приближаясь к другим атомам, не испытывает **межэлектронного** отталкивания. Как следствие, **положительно** поляризованный атом водорода **одной** молекулы способен образовать относительно прочную связь с **достаточно отрицательно** поляризованным атомом (обычно это F, O или N) **другой** молекулы. Такие связи называются водородными [9]. Их роль велика и в химии, но особенно значительна в биологических процессах.

Кроме того, катион водорода, будучи «голым» протоном, оказывает сильное **поляризирующее** действие на анион, с которым соединяется (особенно в случае слабых кислот). Причем, смещая электронную плотность к себе, он **ослабляет** связи в сложных анионах и повышает **ассиметрию** последних. К тому же, водород, образуя **направленную** ХС (в отличие от ионов металлов), делает решетку вещества менее координационной (часто молекулярной), а значит, менее прочной. Как следствие, термическая устойчивость кислот к разложению гораздо ниже, чем их солей (особенно солей ЩМ). Так, угольная кислота настолько неустойчива, что не существует в свободном состоянии при об.у., в то время как карбонат натрия плавится без разложения.

Отметим, что кислоты (благодаря значительному поляризирующему действию  $H^+$ ) часто используются в качестве катализаторов соответствующих химических процессов.

<sup>1</sup> Конденсация вещества происходит, если энергия связей между его частицами – энтальпийный фактор, проявляется сильнее, чем энтропийный – энергия беспорядочного движения частиц.

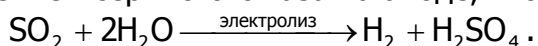
<sup>2</sup> Нормальные условия – это:  $p=1$  атм. (или 101,3 кПа) и  $t=0^0C$  (или  $T=273$  К).

## Распространенность и получение водорода. Водородная энергетика

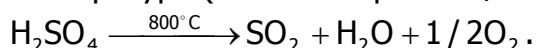
Водород – самый распространенный элемент космоса (90%): составляет до половины массы звезд (в том числе Солнца). И на Земле водорода много – четвертое место после O, Si, Al. Его кларк в природе (т.е. молярная доля среди других элементов) равен 3%. (Термин «кларк» введен в честь ученого Кларка, который впервые оценил распространенность элементов в природе.) Однако в виде **простого** вещества водород встречается редко (см. выше): содержится в нефтяных и горючих газах, присутствует в виде включений в некоторых минералах.

Основные формы нахождения водорода в природе – это вода, углеводороды<sup>1</sup> и т.п., в которых H имеет наиболее характерную для него степень окисления (+1), что и определяет промышленные способы синтеза H<sub>2</sub>, т.е. восстановление H<sup>+</sup>. Этот процесс осуществляют либо электрохимическим способом (например, электролизом водного раствора NaCl), либо химическими методами. Однако получать водород термическим разложением его соединений оказывается слишком энергоемко, например, температура **начала** реакции: H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, – около 2000°C.

Дешевле **восстанавливать** H<sup>+</sup> воды с помощью угля, электротока и др. Один из **наименее** дорогих способов (в 3 раза дешевле электролиза) – **конверсия** метана водяным паром в присутствии никелевого катализатора. Однако этот процесс высокотемпературный (как и все перечисленные) и, кроме того, он создает проблему отделения и утилизации углекислого газа. Поэтому продолжают поиски более эффективных способов синтеза водорода, в частности, предлагается технология, которая включает две стадии: **первая** – электролиз с восстановлением водорода на катоде и окислением сернистого газа на аноде, что суммарно отражает уравнение реакции:



(При этом требуется в 7 раз меньшая по величине разность потенциалов на электродах, чем при электролизе воды, ибо SO<sub>2</sub> – сильный восстановитель даже в кислой среде: E<sup>0</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,17 В, а E<sup>0</sup>(O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O) = 1,23 В.) На **второй** стадии серная кислота, образовавшаяся в анодном пространстве, подвергается термолизу при сравнительно невысокой температуре (и таким образом цикл замыкается):



Как перспективные методы синтеза H<sub>2</sub> предлагаются **термолиз** природных углеводородов<sup>2</sup> или их переработка в **плазменных** установках. Разрабатываются также методы разложения воды под действием солнечной энергии (**фотолиз**) в присутствии катализаторов (например, на основе диоксида титана). Кроме того, ученые пытаются **генетически** изменять растения, чтобы интенсифицировать выделение ими водорода (при дыхании).

Эти задачи важны, ибо H<sub>2</sub> – не только незаменимый реагент во многих технологиях, но и из всех энергоносителей максимально отвечает требованиям к **современному топливу**:

1). **Большие запасы.** Запасы водорода на Земле в виде воды практически неисчерпаемы, поскольку при его сгорании они восполняются (возобновляемый ресурс!);

2). **Значительный тепловой эффект** сгорания в расчете на единицу массы: ΔH<sub>f</sub>(H<sub>2</sub>O) = –242 кДж/моль, а моль H<sub>2</sub> – это всего 2 г топлива; причем наиболее эффективный способ «сжигания» водорода – каталитическое окисление его кислородом в топливном элементе [9] (с передачей образующейся электрической энергии, например, электродвигателю автомобиля).

3). **Безопасность и компактность хранения.** Это можно обеспечить, если, например, растворять H<sub>2</sub> в специальных сплавах (в частности, полученных на основе

<sup>1</sup> Водород – один из 6 макробιοгенов (играет важнейшую роль в растительных и животных организмах).

<sup>2</sup> В том числе биомассы, являющейся отходами промышленности (например, опилки) и сельского хозяйства.

титана и железа). При небольшом нагревании водород выделяется из сплава, причем частично в виде "Н", более активного, чем  $H_2$  (?). Возможно также хранение водорода в баллонах под высоким давлением, но это взрывоопасно.

4). **Экологическая чистота** (главное требование!). Испытания автомобилей на водородном топливе показали, что их выхлопные газы чище, чем засасываемый воздух. В таких странах, как Швейцария, Италия и др., частично уже используют водород в быту вместо природного газа. Таким образом, по мнению ученых, мы находимся на пороге **водородной энергетики** (хотя как топливо водород был запатентован еще в 1799 году французским инженером Ф. Лебоном и др.).

Кроме того, водород, точнее его изотопы: дейтерий ( ${}^2_1D$ ) и тритий ( ${}^3_1T$ ), – считаются топливом будущего в **термоядерной** энергетике (которая, в отличие от атомных электростанций, практически не дает вредных отходов):  ${}^2_1D + {}^3_1T \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + Q$ , где  $Q$  на несколько порядков больше, чем при сгорании  $H_2$ .

Еще больше энергии можно получить в процессах **аннигиляции**, например, при взаимодействии водорода и антиводорода (с отрицательным зарядом ядра и позитроном на орбитали). Получение антиводорода – одна из решаемых задач современной физики, но аннигиляция может быть перспективой лишь отдаленного будущего.

## ГАЛОГЕНЫ

Прежде всего, скажем про чудесную реакцию окисления, которая вечно происходит во Вселенной.

Андрей Платонов

### Общая характеристика

В литературе предлагается элементы подразделять на **металлы (М), металлоиды, оксиды и инертные**. Металлоиды (что значит «металлоподобные») – это неметаллы, однако их простые вещества обладают (как и М) **восстановительными** свойствами; к ним относятся: Н, В, С, Si, Р, Ge, As, Те, Вi, Ро. **Оксиды** – это неметаллы, простые вещества которых проявляют **явные окислительные** свойства.

Именно к классу оксидов относятся галогены (Г), т.е. р-элементы VII группы<sup>1</sup>, ибо у них большое сродство к электрону, т.к., имея конфигурацию валентного слоя  $s^2p^5$  и **значительный эффективный заряд ядра**<sup>2</sup>, они **стремятся** завершить р-подуровень и т.о. образовать **устойчивую** для них ст.ок ( $-1$ ).

Поэтому в природе (в лито-, гидро- и биосфере) Г представлены в данной ст. ок., т.е. в виде **галидов**. Это, в основном, **соли** ЩМ и щелочно-земельных металлов (ЩЗМ):  $LiF$ ,  $CaF_2$ ,  $MГ$ , где М – Na или К и др. Отсюда название «галогены», что значит «солерождающие» («галос» по-гречески «соль»), тем более, что содержание в природе F (0,027%) и Cl (0,026%) значительно. (Но резко падает к иоду:  $10^{-7}\%$ .)

В подгруппе от F к I устойчивость галид-ионов ( $G^-$ ) **снижается** из-за **роста радиуса** атома и **усиления** эффекта ЭЯНЭУ. Эти же причины вызывают повышение в том же направлении устойчивости галогенов в **положительных** ст.ок. (кроме  $+7$ ) – см. ниже). Так, вещества, содержащие положительно поляризованный атом фтора,

<sup>1</sup> Элемент 6-го периода – астат в природе практически не встречается, искусственно полученные изотопы его неустойчивы (название «астат» от греч. «астатос», что значит «нестойкий»), поэтому он сравнительно мало изучен (хотя синтезированы  $AgAt$ ,  $AtO^-$ ,  $AtO_2^-$  и др.) и в данном пособии не рассматривается.

<sup>2</sup> Эффективный заряд ядра – это отношение заряда ядра (Z) к атомному радиусу (r), т.е.  $Z/r$ .



неизвестны, а соединения I(V):  $KIO_3$  и  $NaIO_3$ , – входят даже в состав минералов (чаще в качестве изоморфной примеси к селитре  $MNO_3$ ).

Как обычно, форма нахождения элемента в природе определяет способ **промышленного** синтеза его простого вещества. Например, из иодатов получают  $I_2$  **восстановлением** (с помощью гидросульфита натрия). Напротив, из галидов вытесняют  $Cl_2$ , применяя **окислители**. Фтор получают электролизом<sup>1</sup> расплава  $KHF_2$ <sup>2</sup> при очень **высоком** напряжении на аноде. При синтезе же  $I_2$ , а также  $Br_2$  используют относительно дешевый  $Cl_2$ , который в свою очередь выделяют из хлорида натрия электролизом его раствора или расплава.

## Простые вещества

**Физические свойства галогенов.** Значения температур плавления (т.пл.) и кипения (т.кип.)  $G_2$  закономерно увеличиваются в подгруппе от фтора к иоду. Это происходит вследствие как роста  $M_r$  (а, значит, снижения скорости теплового движения частиц), так и в результате повышения **поляризуемости** молекул (из-за увеличения радиуса их атомов). Как следствие, в подгруппе сверху вниз энергия **дисперсионных** взаимодействий между молекулами  $G_2$  возрастает настолько, что если фтор и хлор при об.у. – газы, то бром – уже жидкость, а иод – твердое вещество.

Говорить о растворимости  $F_2$  нет смысла, поскольку слишком высока его химическая активность – см. ниже. Остальные  $G_2$  хорошо растворимы в **неполярных** растворителях (например, в 1 V  $CCl_4$  растворяется 55 V  $Cl_2$  при н.у.) Это объясняется как **неполярностью** молекул  $G_2$ , так и их способностью к **значительным** ДВ.

В воде растворимость галогенов небольшая (хлора – 2,3 V в 1V  $H_2O$ ), несколько увеличивается от хлора к бромю (вследствие большей поляризуемости молекул  $Br_2$ , а также **одинакового агрегатного** состояния воды и брома [9]), но снижается к иоду. Последнее можно объяснить, как сравнительно высокой **прочностью** решетки  $I_2$  (?), так и **стерическими** (пространственными) причинами. А именно: в силу направленности Н-связей вода обладает рыхлой структурой, т.е. имеет пустоты; и если есть соответствие пустот и молекул другого вещества по размерам, то образуются соединения включения (т.н. клатраты). На 46 молекул воды приходится 6 сравнительно крупных пустот и 2 поменьше (диаметром 0,59 нм и 0,52 нм соответственно). Молекулы  $Cl_2$  способны заполнять их все, давая клатраты состава  $Cl_2 \cdot 5,75H_2O$ ,  $Br_2$  заполняет лишь крупные пустоты – получается  $Br \cdot 7,67H_2O$ . А еще бóльшие по размерам молекулы  $I_2$  клатратов не образуют, что резко снижает растворимость иода в воде.

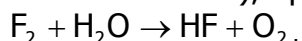
Отметим, что в составе клатратов молекулы  $G_2$  **не поляризованны** (ибо атомы воды (H и O) распределены равномерно по сфере пустоты). А поскольку примерно две трети  $Cl_2$  и, немногим меньше,  $Br_2$  присутствуют в растворе в виде клатратов, то хлорная и бромная вода имеют практически тот же цвет, что и сами простые вещества данных галогенов [28]. В то же время частицы иода, не образуя клатратов, находятся в воде в **поляризованном** состоянии, вследствие чего окраска т.н. иодной воды (желтая) не совпадает с цветом свободного  $I_2$  (фиолетовым).

**Химические свойства галогенов.** На растворимость  $G_2$  в воде влияют также особенности их **химического** взаимодействия с ней. Как уже говорилось, о

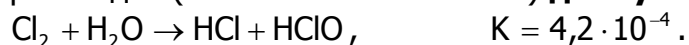
<sup>1</sup> В качестве анода используют угольные электроды, ибо  $F_2$  заметно окисляет их лишь при высокой Т.

<sup>2</sup>  $H_2F_2$  плохо проводит ток, а  $K_nF_n$  – тугоплавки (т.пл.(KF)=848°C), в то время как т.пл. KHF всего 62°C.

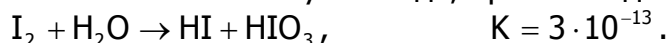
растворимости  $F_2$  нельзя судить, т.к. даже при об.у. **бурно** (с появлением бледно-фиолетового пламени), причем **необратимо** ( $K \gg \gg 1$ ) идет реакция:



Выше  $600^\circ C$  по этой же схеме взаимодействует с водой и  $Cl_2$ , благодаря большому вкладу энтропийного фактора [2], т.к. в ходе процесса увеличивается объем системы. Но при об.у. происходит (в **небольшой** степени) **дисмутация** хлора [7]:



Для подобной реакции с бромом константа равновесия значительно меньше ( $7,2 \cdot 10^{-9}$ ). Еще ниже значение  $K$  в случае иода, причем иод при дисмутации окисляется до +5:



(Хлор и бром **аналогично** реагируют с водой лишь при нагревании.)

Подчеркнем, что уменьшение значений констант равновесия реакций  $\Gamma_2$  с водой, объясняется снижением **окисляющей** способности  $\Gamma_2$ . Выясним причины такого снижения, рассматривая составляющие энтальпии превращения простых веществ галогенов в гидратированные анионы (табл. 1).

Из сравнения данных таблицы 1 видно, что при переходе от  $I_2$  к  $Cl_2$ , несмотря на увеличение энергии атомизации (из-за уменьшения длины связи), растет величина  $E^0$ . Причины этого – как повышение сродства к электрону (из-за снижения  $r$  атома), так и увеличение энергии гидратации (в результате роста зарядовой плотности аниона  $\Gamma^-$  [28]).

Особенно резко увеличивается  $E^0$  при переходе от  $Cl_2$  к  $F_2$ , хотя сродство атома фтора к электрону **ниже** (из-за большего отталкивающего действия очень **жесткой** электронной оболочки F). Такое противоречие объясняется не только более высокой энергией **гидратации**  $F^-$  (?), но и намного меньшей энергией **атомизации** молекул  $F_2$ . То есть прочность связи в  $Cl_2$  (и даже в  $Br_2$ ) выше, чем во  $F_2$  (хотя радиус фтора меньше). Дело в том, что в молекулах  $F_2$  (из-за жесткой электронной оболочки F) очень велико отталкивание НЭП одного атома от НЭП другого, а это значительно ослабляет ХС [28]. Кроме того, в молекулах **аналогов** фтора  $\sigma$ -связи упрочняются двумя  $\pi(p-d)$ -перекрываниями<sup>1</sup>, невозможными во  $F_2$  из-за отсутствия валентных d-орбиталей.

**Таблица 1.** Термодинамика перехода  $\Gamma_2$  в  $\Gamma_{aq}^-$

Стадия	$\Delta H$ , кДж/моль			
	F	Cl	Br	I
$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma$	159	243	199	151
$\Gamma + e \rightarrow \Gamma^-$	-344	-365	-338	-318
$\Gamma^- + nH_2O \rightarrow \Gamma_{aq}^-$	-536	-406	-386	-302
$E^0(\Gamma_2 / \Gamma^-)$ , В	2,87	1,36	1,07	0,53

Итак, несмотря на меньшее сродство к **e**,  $F_2$  – сильнейший окислитель; он не реагирует лишь с первыми (в таблице Менделеева) тремя благородными газами (БГ). Хлор же не окисляет все БГ, а также  $N_2$  и  $O_2$ , хотя косвенно получены соединения с азотом, кислородом и даже с благородными элементами, начиная с криптона.

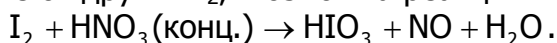
Бром как окислитель еще слабее: не действует (в отличие от хлора) на платину, но с золотом образует  $AuBr_3$ . Иод – наиболее слабый окислитель из галогенов: реагирует с водородом лишь выше  $400^\circ C$ , причем обратимо, а остальные  $\Gamma_2$  – практически необратимо и в менее жестких условиях: бром взаимодействует с  $H_2$  при  $t > 300^\circ C$ , хлор – на свету

<sup>1</sup> Порядок связи [27] в молекуле  $Cl_2$  равен 1,12, причем оба  $\pi(p-d)$ -перекрывания образованы по ДАМ, т.е. НЭП одного атома хлора предоставлена на d-АО второго, и наоборот: НЭП второго – на d-АО первого.

при об.у., а фтор – даже в темноте, причем со взрывом. Однако  $I_2$ , как и другие галогены, окисляет при об.у. не только металлы, но также S, P и их аналоги.

Разная окисляющая способность  $\Gamma_2$  обуславливает разные области их применения. Так,  $F_2$  используют как эффективный окислитель ракетного топлива,  $Cl_2$  – для дезинфекции воды,  $Br_2$  (а также  $Cl_2$  и  $I_2$ ) – в органическом синтезе; спиртовой раствор  $I_2$  применяют в качестве антисептического средства для заживления кожных ран.

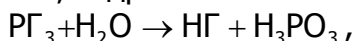
**Восстановительная** способность у  $F_2$  практически отсутствует, а у его аналогов проявляется по отношению к выше расположенным в таблице Менделеева галогенам (см. ниже – раздел «Галиды галогенов»), причем от хлора к иоду растет (?). Так, для иода, в отличие от других  $\Gamma_2$ , возможна реакция:



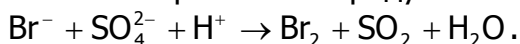
### Галогениды водорода

Устойчивость соединений р-Э с водородом **снижается** во всех р-подгруппах (в том числе и для Г) **сверху вниз** из-за увеличения длины связи Н–Э, а также вследствие изменения полярности этой связи (из-за уменьшения ЭО р-элемента).

**Способы получения НГ.** Из исходных простых веществ (ИГВ) в промышленности синтезируют лишь хлорид водорода. В случае HI этот способ термодинамически мало обусловлен, а для остальных экономически невыгоден, поэтому их получают из галидов. В частности, гидролизом галогеноангидридов можно синтезировать любой НГ:



но этот метод дорог. Дешевле – обработка природных галидов (в твердом состоянии) конц.  $H_2SO_4$ . Данным способом можно получить относительно чистые HF и HCl<sup>1</sup>, а HBr при таком синтезе загрязняется продуктами параллельно протекающей ОВР:



При действии же серной кислоты на **иодиды** редокс-процесс становится **определяющим**, причем в зависимости от концентрации кислоты основным продуктом восстановления серы(VI) может быть или  $H_2S$ , или S, или  $SO_2$ (?).

**Физические свойства.** Температура кипения от HI к HCl падает (с  $-36^\circ C$  до  $-85^\circ C$ ) из-за уменьшения величин  $M_r$  и ДВ. Однако HF имеет сравнительно высокую т.кип. ( $+19,5^\circ C$ ) благодаря особой прочности **водородных** связей. Они настолько прочны, что фтороводород даже в парах состоит из молекул  $H_nF_n$ , где  $n=2\div 6$  ( $n=1$  лишь выше  $90^\circ C$ ); известны также соли разного состава:  $KHF_2$ ,  $KH_4F_5$  и др.

Все НГ хорошо растворимы в воде: HF – неограниченно (?), а HCl – до 507 объемов в 1 объеме  $H_2O$  при н.у. Их водные растворы являются кислотами, сила которых **резко повышается** от HF ( $K_d = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ) к HCl ( $K_d=10^6$ ) и далее к HI тоже растет ( $K_d(HI) = 10^{11}$ ) в соответствии с увеличением радиуса Г и (как следствие) ростом **полярности** связи Н–Г (хотя полярность молекул НГ от HF к HI снижается!).

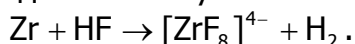
**Химические свойства.** Взаимодействие галогеноводородных кислот (кроме HF) с металлами происходит в соответствии с рядом напряжений. Исключения составляют реакции вытеснения водорода из HI медью ( $E^0(Cu^{2+}/Cu^0) = 0,34$  В), серебром ( $E^0(Ag^+/Ag^0) = 0,80$  В) и ртутью ( $E^0(Hg^{2+}/Hg^0) = 0,85$  В). Их протекание обусловлено образованием **малорастворимого** продукта CuI и очень **прочных** комплексов:  $[AgI_2]^-$  и

<sup>1</sup> Вторым продуктом при получении HCl этим способом, т.е. по методу Глаубера (XVII век) является  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – соль Глаубера или мирабилит (слабительное).

$[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Ибо в этих соединениях  $\sigma$ -связь стабилизирована  $\pi$ -дативным взаимодействием<sup>1</sup> за счет НЭП металла (Cu, Ag или Hg) и свободной d-орбитали иодид-иона<sup>2</sup>. По этой же причине соли AgI и  $\text{HgI}_2$  малорастворимы в воде.

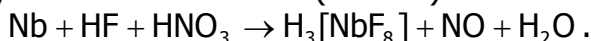
$\pi$ -**Акцепторные** свойства от иода к хлору увеличиваются вследствие уменьшения радиуса атома галогена, но исчезают совсем при переходе к фтору (из-за отсутствия у него валентного d-подуровня). Тем не менее, растворимость галидов серебра(I) и ртути(II) от иодида к фториду повышается **монотонно** вследствие **определяющего** влияния **роста** как ионности ХС, так и энергии гидратации  $\Gamma^-$  (см. табл. 1).

С другой стороны, фтор, выступая в качестве лиганда, склонен проявлять  $\pi$ -**донорные** свойства, а значит, формировать прочные связи с атомами М, имеющими достаточно **свободных** орбиталей на валентном уровне (это ЩМ, ЩЗМ, р- и d-элементы III и IV групп<sup>3</sup> и т.п). Поэтому растворимость металлов во фтороводородной кислоте определяется не рядом напряжений (ибо HF – **слабая** кислота), а способностью ионов М давать достаточно устойчивые фторидные комплексы, как, например, цирконий(IV):



(Однако в случае алюминия, свинца, никеля и меди реакция идет лишь до образования пассивирующей поверхностной пленки малорастворимого фторида.)

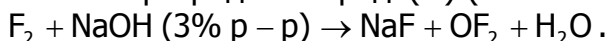
Действие HF на металлы становится особенно значительным в присутствии азотной кислоты, как более сильного (чем HF) окислителя (?):



Кислоты HF и их соли (кроме фторидов) могут проявлять **восстановительные** свойства, хотя даже в случае бромидов они выражены слабо; однако иодиды уже считаются типичными восстановителями (см. выше – реакции с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### Кислородосодержащие соединения фтора

Фтор с кислородом (как элементом менее электроотрицательным) образует **фториды** состава:  $\text{O}_n\text{F}_2$ , где  $n=1\div 6$ . Причем, чем больше  $n$ , тем меньше устойчивость соединения. Так, даже при  $n=2$  фторид (из-за наличия гомогенной связи  $-\text{O}-\text{O}-$ ) неустойчив выше  $-80^\circ\text{C}$  (а т.кип.  $-57^\circ\text{C}$ ). Поэтому получают его в **особых условиях**: тлеющим разрядом (который активизирует исходные вещества  $\text{F}_2$  и  $\text{O}_2$ ) при пониженном давлении и температуре  $-196^\circ\text{C}$  (в виде оранжевых кристаллов, имеющих т.пл.  $-163^\circ\text{C}$ ). Более стойкий фторид кислорода(II) (желтый газ, т.кип.  $-145^\circ\text{C}$ ) синтезируют **при об.у.:**



Дифторид кислорода термически стоек до  $200^\circ\text{C}$ , но водой при нагревании разлагается (со взрывом) – продукты:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , HF. Используется  $\text{OF}_2$  как фторирующий агент в криохимии. Соответствующий ему по ст.ок. «гидроксид»  $\text{H}-\text{O}-\text{F}$  (б/ц жидкость) получается взаимодействием  $\text{F}_2$  со льдом. Этот «гидроксид» имеет сложную поляризацию кислорода (отрицательную относительно H и положительную относительно F), поэтому неустойчив. Выше  $20^\circ\text{C}$  разлагается на кислород и HF, а при действии воды дает еще и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (?).

<sup>1</sup>  $\pi$ -Дативным называется  $\pi$ -донорно-акцепторное взаимодействие, при котором **центральный атом** предоставляет электронную пару на свободную орбиталь **лиганда** [9].

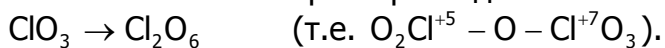
<sup>2</sup> Благодаря особой прочности связи  $\text{Hg}-\text{I}$ , ртуть окисляется иодом даже при об.у., хотя  $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$  значительно выше, чем  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)$  (табл. 1).

<sup>3</sup> От фтора к иоду из-за роста радиуса атома  $\Gamma$  ослабевают связи в решетке соответствующих солей указанных металлов, поэтому их растворимость от фторидов к иодидам увеличивается. Так, фториды ЩЗМ малорастворимы (кроме  $\text{BeF}_2$ ), в отличие от их хлоридов.

## Кислородосодержащие соединения аналогов фтора

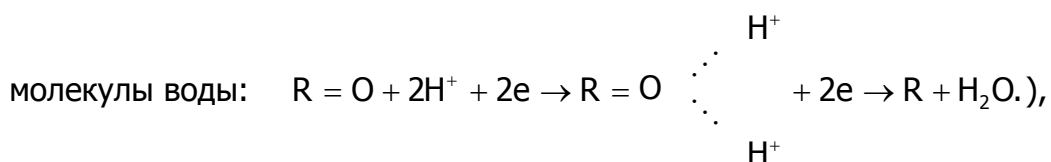
**Общая характеристика.** В отличие от фтора, его аналоги в соединениях с кислородом имеют **положительный** эффективный заряд ( $\delta$ ); однако в силу высокой доли ковалентности связей, он невелик. Так, если в достаточно ионном веществе  $\text{Na}_2\text{O}$   $\delta_{\text{кислорода}} = -0,81$ , то в  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  всего  $-0,01$ .

Отметим, что молекулы оксидов галогенов в **четной** ст.ок. являются по существу радикалами, которые под действием воды (см. табл.2) или при димеризации образуют соединения галогенов в характерных для них **нечетных** ст.ок., например:



В димерах оксидов хлора атомы галогена соединены через кислород, хотя в литературе есть сведения, что, в частности,  $\text{BrO}_2$  димеризуется, образуя связь  $\text{Br} - \text{Br}$ .

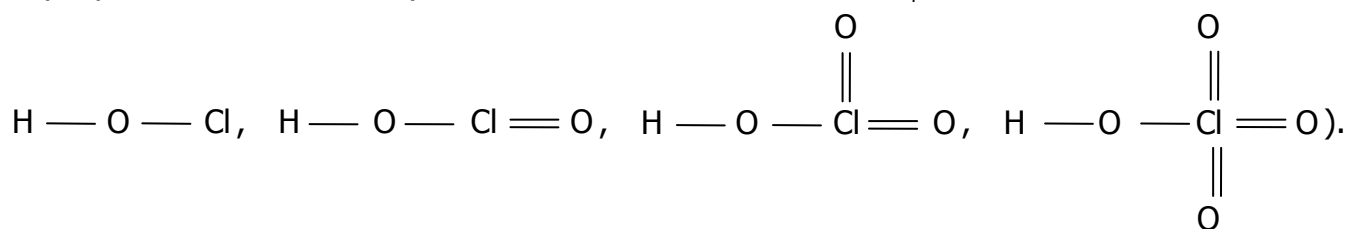
**Устойчивость соединений хлора.** Кислородосодержащие соединения хлора – типичные окислители ( $E^0 \gg 0$ ). Причем в соответствии с формулой Нернста [9] значение их  $E$  растет (а значит, устойчивость падает) с повышением **концентрации** раствора и **кислотности** среды. Последнее характерно для всех **кислородосодержащих** веществ и объясняется **связыванием кислорода** оксида (или гидроксида) ионами водорода в



Поэтому с ростом кислотности данное равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается вправо, т.е. растет окисляющая способность соединений подобного рода.

В случае **гидроксидов** хлора при **повышении ст.ок.** устойчивость **растет** (а значит, окислительная активность падает). Например, хлорноватистая кислота (при об.у.) стабильна лишь в водном растворе с концентрацией не выше 20% (мас.), хлорноватая – не более 40%<sup>1</sup>, а хлорная кислота даже выделена в свободном состоянии<sup>2</sup>.

Рост стабильности объясняется **упрочнением** связей в анионах вследствие уменьшения числа НЭП у хлора, а также из-за **увеличения отношения** числа  $\pi$ -перекрытий к количеству  $\sigma$ -ХС от 0/1 в  $\text{ClO}^-$  до 3/4 в  $\text{ClO}_4^-$ :



Кроме того, от  $\text{HClO}$  к  $\text{HClO}_4$  растет **симметрия** аниона (вследствие как увеличения числа атомов кислорода, так и в результате снижения **поляризующего** действия  $\text{H}^+$  из-за ослабления его связи с анионом – см. ниже раздел «Кислотные свойства гидроксидов»). А также снижается пространственная доступность атома хлора для взаимодействия.

<sup>1</sup> При повышенной степени чистоты устойчивы даже 90%-ные растворы  $\text{HClO}_3$ .

<sup>2</sup> Хлорная кислота отщепляет кислород лишь при нагревании выше  $400^\circ\text{C}$ , но и при об.у. взрывоопасна.

**Таблица 2.** Кислородосодержащие соединения галогенов (вещества, формулы которых заключены в квадратные скобки, – крайне нестабильны).

Характеристика оксидов	Простейшие формулы и взаимопереходы оксидов и гидроксидов	Префиксы и суффиксы в названиях <sup>1</sup>		E <sup>0</sup> (HГО <sub>n</sub> /Г <sub>2</sub> ), В	рК К-ТЫ
		гидроксидов	солей		
Желт.-красн. газ т.кип.=2,2 <sup>0</sup> С (жидк. взрыв.)	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{P}_2\text{O}_5]{\text{об.у.}} \text{HClO}$	-новатист-	ГИПО-ИТ	1,63	7,2
Желт.-бур. газ т.кип.=11 <sup>0</sup> С (взрыв.)	$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \begin{cases} \nearrow [\text{HClO}_2] \\ \searrow \text{HClO}_3 \end{cases}$	-ист-	-ИТ	-	2,0
		-новат-	-ат	1,47	-1
Красн. жидк. т.пл.=3,5 <sup>0</sup> С (разл.), взрыв.	$\text{ClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases}$				
Б/ц жидк. т.пл.=−90 <sup>0</sup> С (взрыв. при 120 <sup>0</sup> С)	$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{P}_2\text{O}_5, \text{при } -10^0\text{C}]{\text{об.у.}} \text{HClO}_4$	-н-	пер-ат	1,39	-10
Коричневая жидк. т.пл.=−17 <sup>0</sup> С (разл. при −40 <sup>0</sup> С)	$[\text{Br}_2\text{O}] \rightarrow \text{HBrO}$			1,59	8,7
Св. жел. крист. т.пл.=−40 <sup>0</sup> С (разл.)	$[\text{BrO}_2] + \text{H}_2\text{O} \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases}$				
				1,52	-0,7
Б/ц крист. (разл. при −70 <sup>0</sup> С)	$[\text{BrO}_3]$				
				1,60	-10
				1,45	11,0
Б/ц крист. т.пл.=300 <sup>0</sup> С (разл.) <sup>2</sup>	$\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[t > 280^0\text{C}]{\text{об.у.}} \text{HIO}_3$			1,19	0,8
Оранж. крист. (разл. при 100 <sup>0</sup> С)	$\text{I}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{олеум}]{\text{об.у.}} [\text{HIO}_4]$	мета-			
		мезо-		1,31	1,51
		орто-			
	$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$	ди-			

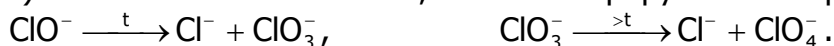
Соли кислот хлора, как соединения более устойчивые, чем сами кислоты (?), все выделены в свободном состоянии, но и их активность растет с понижением ст.ок. Cl. Так, KClO<sub>3</sub> (бертолетова соль) окисляет I<sup>-</sup> лишь в кислой среде, а KClO – и в нейтральной.

Однако с повышением температуры ХС ослабевают и, как следствие, редокс-активность веществ увеличивается, поэтому при сплавлении с бертолетовой солью иодиды окисляются даже в присутствии щелочи.

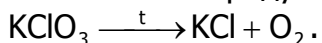
<sup>1</sup> Пропуски для соединений Br и I заполните самостоятельно.

<sup>2</sup> Более полная формула молекул иодноватой кислоты: (HIO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, где n=2÷3.

При нагревании тоже проявляется возрастание устойчивости соединений (и кислот, и солей) с **повышением** ст.ок. Cl, что иллюстрируют схемы реакций дисмутации:



**Первая** стадия данных процессов – это **отщепление** атомарного кислорода, который при **второй** стадии **окисляет** исходный анион. Поэтому в присутствии диоксида марганца (катализатора **первой** стадии) продуктами термического разложения солей (а также кислот) являются, в основном, кислород и хлориды (в случае кислот – HCl). При нагревании **хлората** калия эти продукты образуются и без катализатора:



Поэтому  $\text{KClO}_3$  используется для получения  $\text{O}_2$  в лаборатории; а также в качестве компонента пороха, спичек и др., ибо промежуточный продукт разложения хлората калия – атомарный кислород (“O”) – гораздо более сильный окислитель, чем  $\text{O}_2$  (?).

Перхлорат аммония выше  $90^\circ\text{C}$  взрывается т.к. содержит достаточно сильные и окислитель ( $\text{ClO}_4^-$ ), и восстановитель ( $\text{NH}_4^+$ ); причем их внутрифазовое взаимодействие идет с образованием большого количества тепла и газов ( $\text{N}_2$ , HCl,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), поэтому  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  используется в качестве ракетного топлива,

Гипохлориты (например, т.н. хлорная или белильная известь  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ ) применяются для отбеливания х/б ткани, поскольку они под действием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  воздуха образуют хлорноватистую кислоту, способную при об.у. отщеплять “O”, разрушающий окрашивающие пигменты.

Подчеркнем, что **оксиды** Г, особенно брома (табл. 2) крайне неустойчивы. Так,  $\text{Cl}_2\text{O}$  со взрывом разлагается на простые вещества при незначительном инициировании реакции,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_3$  взрываются при контакте с органическими веществами, а  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  (наиболее устойчивый) – от удара. На практике используется как окислитель относительно стабильный  $\text{ClO}_2$  (например, для отбеливания бумажной массы).

**Зависимость устойчивости соединений от природы галогенов. Вторичная периодичность.** Устойчивость кислородосодержащих веществ брома и иода растет с увеличением ст.ок. от (+1) до (+5) (как и в случае хлора), причем соединения I(V) наименее реакционноспособны среди всех кислородосодержащих веществ Г (не взрывоопасны в свободном состоянии при об.у.). Однако при повышении ст.ок. Г от (+5) до (+7) устойчивость соединений даже I и особенно Br падает (в отличие от хлора), что можно объяснить **эффектом d-сжатия** [28].

**Само d-сжатие** – это **уменьшение радиуса атомов** в периодах (начиная с 4-го) при движении слева направо как результат **роста Z** ядра при заполнении электронами **d-подуровней**. А **эффект d-сжатия** состоит в том, что при **переходе** от Cl к Br и от Br к I (когда **e** заполняют **предвнешние** 3d и 4d-подуровни соответственно) происходит **непропорционально большой прирост** заряда ядра ( $\Delta Z$ ) по сравнению с приростом радиуса атома ( $\Delta r$ ). И особенно резко возрастает отношение  $\Delta Z / \Delta r$  при переходе от Cl к Br. Сравним: от F к Cl отношение  $\Delta Z / \Delta r = 8 / 0,038 = 210$ , от Cl к Br  $\Delta Z / \Delta r = 18 / 0,009 = 2000$ , а от Br к I  $\Delta Z / \Delta r = 18 / 0,017 = 1060^1$ .

Как следствие эффекта d-сжатия, связь валентных электронов с ядром усиливается, при этом особенно значительно снижается энергия **s-электронов**, как **наиболее проникающих** к ядру<sup>2</sup>. А значит, вовлечение их в образование химической связи (что происходит при повышении ст.ок. брома и иода от (+5) до (+7)), оказывается **очень**

<sup>1</sup> Значения радиусов выражены в нанометрах.

<sup>2</sup> Все s-орбитали (в том числе 4s и 5s) имеют внутренние максимумы электронной плотности в каждом уровне, даже в 1-ом. А p-АО – лишь начиная со 2-го (d-АО – с 3-го уровня и т.д.). Поэтому s-электроны, как более проникающие к ядру, в большей степени испытывают увеличение (из-за d-сжатия) притяжения ядром.

**затруднительным.** Как результат, напротив, **окислительная** способность соединений I(VII), и тем более Br(VII), значительно выше, чем Cl(VII) – см. табл. 2 и 3.

**Таблица 3.** Значения  $E^0(\Gamma^{+7} / \Gamma^{+5})$  в кислой среде

$\Gamma$	Cl	Br	I
$E^0, \text{В}$	1,2	1,8	1,6

Уменьшение окислительной способности от Br(VII) к I(VII) объясняется не только ростом  $r$  и большим эффектом ЭЯНЭУ, но и увеличением значения координационного числа (к.ч.) с 4 ( $\text{HBrO}_4$ ) до 6 ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) (т.к. у атомов иода больше  $r$  и потенциальная валентность [9]).

При переходе от Cl к Br отношение  $\Delta Z / \Delta r$  растет столь резко, что влияние d-сжатия сказывается на участии в образовании ХС даже **p-электронов**. Поэтому все соединения Br(V) более сильные окислители, чем содержащие и I(V), и Cl(V) – см. табл. 2. Как следствие, термодинамически обусловлено протекание не только реакций:



Кроме того, **окислительная** способность галогеноватистых кислот снижается при переходе от Cl к Br заметно меньше, чем от Br к I (сравните значения  $E^0$  в табл. 2).

Подчеркнем, что хотя как окислитель HIO слабее, чем HClO (табл. 2), но как восстановитель – значительно сильнее, что обеспечивает наименьшую (среди HГО) устойчивость HIO. Вот почему при дисмутации  $\text{I}_2$  в воде образуется, в основном, HIO<sub>3</sub>.

Отметим, что подобно d-сжатию, при переходе от IA группы к IIA наблюдается **s-сжатие** атомов, а от IIA к VIIIA – **p-сжатие**. Как результат, радиус F (0,036нм), несмотря на большее число электронных уровней, меньше, чем у H (0,053 нм). К тому же, и заряд ядра F в 9 раз выше, поэтому соединения с **положительной** его поляризацией пока не получены, а для H устойчивы настолько, что находятся в природе.

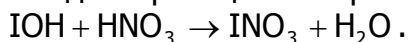
Кроме того, при переходе от p-элементов 5-го периода к 6-му (в частности, от иода к астату (At)) наблюдается эффект не только d-, но и **f-сжатия**, ибо при заполнении **предпредвнешнего** 4f-подуровня Z ядра увеличивается дополнительно на 14 единиц (в целом  $\Delta Z = 32$ ). Поэтому все p-элементы **6-го периода** крайне нестойки в высшей ст.ок., образуемой при участии 6s-электронов<sup>1</sup>. Этого же можно ожидать и для At(VII).

Таким образом, устойчивость  $\Gamma$  (а также многих p-элементов других подгрупп – см. ниже) в **положительной** ст.ок., особенно в высшей, **уменьшается** при переходе к **четным** периодам: ко 2-му (эффект s- и p-сжатий), к 4-му (из-за дополнительного d-сжатия) и 6-му (вследствие еще и f-сжатия). А при переходе к **нечетным** периодам – **растет** (?), т.е. в подгруппах проявляется т.н. **вторичная периодичность**<sup>2</sup>.

**Кислотные свойства гидроксидов галогенов.** Кислотно-основные свойства любого гидроксида зависят от соотношения прочностей связей Н–О и О–Э во фрагменте Н–О–Э. Очевидно, чем выше электроотрицательность элемента, тем в большей степени электронная плотность от связи Н–О смещена на связь О–Э ( $\text{H}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{Э}$ ) и тем более кислотные свойства проявляет гидроксид.

Поэтому важным фактором является **природа** галогена. Так, при переходе от хлора к иоду (в соответствии с уменьшением ЭО) кислотные свойства гидроксидов снижаются (табл. 2). Причем настолько, что иодноватистая кислота диссоциирует по **кислотному** типу ( $K_d = 4 \cdot 10^{-13}$ ) в **меньшей** степени, чем по основному ( $K_d = 3 \cdot 10^{-10}$ ).

Возможна даже реакция нейтрализации (но обратимая):



<sup>1</sup> Так как 6s-электроны по сравнению с 6p-е являются более проникающими к ядру, то на прочность их связи с ядром в значительно большей степени влияет дополнительное f-сжатия. Это явление называется эффектом **инертной** 6s-пары.

<sup>2</sup> Первичную периодичность отражает Периодический закон Менделеева.

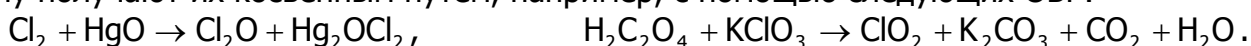


Однако, электроотрицательность определяется не только положением элемента в таблице Менделеева, но и значением его ст.ок.<sup>1</sup>, а также природой лигандов (L) в его окружении. В частности, связь Э с оксо-L сообщает ему большую электроотрицательность, чем связь с гидроксид-ионом, что видно из сравнения следующих данных:

во фрагменте  $\text{Э} \Rightarrow \text{O} \quad \delta(\text{O}) \approx -1$ , а в случае  $\text{Э} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H} \quad \delta(\text{OH}) \approx 0$ .

Как следствие, фактором, в **наибольшей** степени определяющим силу кислот, является именно **соотношение** числа оксо- ( $n_{\text{O}}$ ) и гидроксо- ( $n_{\text{OH}}$ ) лигандов в анионе. Например, сила кислот хлора (табл. 2) резко увеличивается с повышением его ст.ок. от (+1) до (+7), ибо при этом значительно возрастает  $(n_{\text{O}})/(n_{\text{OH}})$ : от 0/1 до 3/1. С другой стороны, при переходе от  $\text{HIO}_3$  к  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , хотя ст.ок. иода растет, но кислотные свойства снижаются<sup>2</sup>, поскольку  $(n_{\text{O}})/(n_{\text{OH}})$  уменьшается от 2/1 до 1/5.

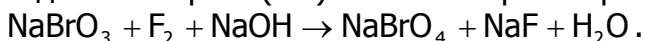
**Получение соединений.** Из ИПВ можно (в принципе) синтезировать только  $\text{I}_2\text{O}_5$ , являющийся экзотермическим веществом. Остальные оксиды – **эндосоединения**, поэтому получают их косвенным путем, например, с помощью следующих ОВР:



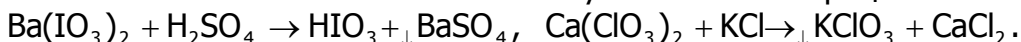
Дегидратацией кислот можно синтезировать лишь **истинные** ангидриды:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{I}_2\text{O}_7$  (см. табл. 2). Гидроксиды же галогенов (и их соли) получают действием воды (или щелочи) на оксиды или реакциями дисмутации (см. выше), а также осуществлением других редокс-процессов, например:



Кроме того, электролизом раствора хлорида натрия при определенном напряжении на аноде (и определенном материале анода) образуется не  $\text{Cl}_2$ , а  $\text{ClO}^-$  или  $\text{ClO}_3^-$ , или  $\text{ClO}_4^-$ . Анодным окислением щелочного раствора бромата натрия в 1968 г. впервые синтезировали соединение брома(VII). В это же время бром удалось окислить до +7 и по реакции:



При синтеза кислот и их солей часто используют обменные процессы:



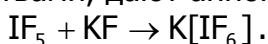
Соли получают также действием соответствующих кислот на оксиды или гидроксиды М.

## Галиды галогенов

Галогены образуют соединения между собой, причем тем устойчивее и тем в большей ст.ок. центрального атома, чем **дальше** они отстоят друг от друга в подгруппе (табл. 4). Это объясняется тем, что энергия ХС (при прочих равных) тем выше, чем больше отличаются компоненты по величине ЭО (т.е. чем более полярны связи).

Галиды галогенов – **экзотермические** соединения (поэтому не взрывоопасны) и легко получают из исходных простых веществ при нагревании. Однако тепловые эффекты их образования невелики (от 8 до 170 кДж/моль), поэтому они являются сильными окислителями<sup>3</sup>. Например, даже оксид алюминия (очень стабильный, ибо его  $\Delta H_f^0 = -1640$  Дж/моль) **сгорает** в трифториде хлора (продукты:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ).

Являясь **кислотными** соединениями, галиды галогенов с галидами ЩМ, т.е. с основными веществами, дают анионные комплексы:



<sup>1</sup> Чем выше ст.ок. Э в соединении, тем больше значение его ЭО (в соответствии с формулой Малликена [9]).

<sup>2</sup> Однако получены нормальные (не кислые) соли:  $\text{Na}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{Ag}_5\text{IO}_6$  и др.

<sup>3</sup> Например, фторид хлора(I) активнее  $\text{F}_2$  (?).

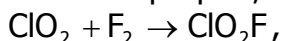
А будучи галогенангидридами, они (например,  $\text{BrF}_3$ ) при действии воды гидролизуются с образованием только кислот ( $\text{HF}$  и  $\text{HBO}_2$ ) и практически **нацело**.

**Таблица 4.** Галиды галогенов

Галиды хлора	Галиды брома	Галиды иода
$\text{ClF}(\text{г})$	$\text{BrCl}(\text{г})$	$\text{IBr}(\text{т})$
$\text{ClF}_3(\text{г})$ – форма буквы Т <sup>1</sup>	$\text{BrF}(\text{ж})$	$\text{ICl}(\text{т})$
	$\text{BrF}_3(\text{ж})$	$\text{ICl}_3(\text{т})$
	$\text{BrF}_5(\text{ж})$ – форма тетра- гональной пирамиды	$\text{IF}(\text{т})$
		$\text{IF}_3(\text{т})$
		$\text{IF}_5(\text{ж})$
		$\text{IF}_7(\text{г})$ – форма пентагональ- ной бипирамиды

### Фторид-оксиды галогенов

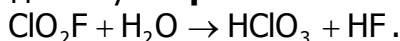
Достаточно устойчивы из фторид-оксидов галогенов лишь следующие (?):  $\text{ClO}_2\text{F}(\text{г})$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}(\text{г})$ ,  $\text{BrO}_2\text{F}(\text{ж})$ ,  $\text{IO}_2\text{F}(\text{т})$  и  $\text{IO}_3\text{F}(\text{т})$ . Получают их взаимодействием оксидов галогенов со фтором, например:



Используют фторид-оксиды Г (как и галиды галогенов) в качестве безопасных, но сильных окислителей; в частности,  $\text{ClO}_3\text{F}$  – окислитель такой же силы, как и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , но в отличие от последнего устойчив и термически (разл. лишь выше  $300^\circ\text{C}$ ), и гидролитически (до  $260^\circ\text{C}$ ). Однако данное соединение разрушается щелочью, поскольку она нейтрализует кислоты, образующиеся при гидролизе:



Фторид-диоксид хлора, как менее стабильный, чем фторид-триоксид (?), даже с водой взаимодействует **при обычных условиях**:



Для Br и I, напротив, ст.ок. (+5) более устойчива, чем (+7), особенно для Br (?), как и в случае кислородосодержащих веществ (см. выше). Поэтому  $\text{BrO}_3\text{F}$  пока не получен, а  $\text{IO}_3\text{F}$  выше  $90^\circ\text{C}$  легко переходит в  $\text{IO}_2\text{F}$ . Последний термически устойчив до  $300^\circ\text{C}$ , а гидролизуется лишь при нагревании.

## ХАЛЬКОГЕНЫ

Кислород – это ось, вокруг которой вращается химия.  
Берцелиус (XIX век)

### Общая характеристика

В соответствии с электронной конфигурацией атомов ( $s^2p^4$ ) [28] p-элементы VI группы образуют соединения в ст.ок. (–2). В этой ст.ок. O и S определяют форму существования в природе большинства других элементов, т.к. серы на Земле (0,03%) больше, чем любого из галогенов, (по распространенности S занимает 14-ое место), а кислород является **самым распространенным** элементом – его кларк 58%<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Формы молекул галидов галогенов можно объяснить с позиций МВС или МГВС [9].

<sup>2</sup> Человеческий организм содержит 65% (масс.) кислорода.

Поэтому **основные руды** – это оксиды и кислородосодержащие соли (алюмосиликаты, силикаты, карбонаты, сульфаты и т.п.), а также сульфиды. Отсюда название группы – **халькогены** (X), т.е. рудообразующие. Причем элементы **начала** периодов таблицы Менделеева, в атомах которых есть **свободные** валентные орбитали, встречаются в природе чаще в виде **оксидов** (поскольку O, как и F, является  $\pi$ -донором):  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и др. А элементы, имеющие **НЭП** на валентном уровне, образуют обычно **сульфидные** руды (S, как и Cl, – сильный  $\pi$ -акцептор):  $Bi_2S_3$ ,  $Ag_2S$ ,  $HgS$  и др.

Частицы  $X^{-2}$  менее устойчивы к окислению, чем  $\Gamma^{-}$  (из-за **меньшего** Z и, как следствие, **большого** r атома). По тем же причинам и **атомы** X более легко отдают электроны. Так, **природные** соединения с **положительной** поляризацией  $\Gamma$  известны лишь для иода (5-ый период), а в VI группе не только для серы (3-ий период) – это сульфаты, но и для кислорода (2-ой период!) – например, в озоне.

Однако закономерности в изменении **устойчивости** отрицательных и положительных ст.ок. от O к Po (а также причины, их определяющие) те же, что и в случае  $\Gamma$ , т.е. проявляется **вторичная периодичность**. В частности, для кислорода наиболее характерна ст.ок. (-2), для серы (+6), а для ее аналогов (+4). Причем снижение устойчивости в ст.ок. (+6) наиболее значительно при переходе от S к Se (вследствие d-сжатия) и особенно от Te к Po (когда проявляется и эффект f-сжатия).

Подчеркнем, что в отличие от галидов, находящихся, в основном, в гидросфере халькогениды содержатся в **литосфере** из-за меньшей их растворимостью. Ибо, во-1-ых, X образуют **менее ионные** связи с металлами (вследствие более низкой величины ЭО), а во-2-ых, дают большее число ХС, поскольку атомы халькогенов имеют два неспаренных валентных электронов (в невозбужденном состоянии), а не один, как  $\Gamma$ .

По тем же причинам (а именно: ниже ЭО и больше неспаренных **e**) **достаточно** устойчивы простые вещества  $O_2$  и  $S_8$  (в отличие от  $\Gamma_2$ ), чтобы быть **природными** соединениями. (Но количество  $O_2$ , находящегося в атмосфере ( $10^{15}$  т) и растворенного в гидросфере ( $10^{13}$  т), составляет лишь 1/10 000 всего кислорода на Земле.)

Самородная сера образуется или вблизи вулканов при взаимодействии выделяемых ими газов:  $H_2S$  и  $SO_2$ , или как продукт жизнедеятельности т.н. серобактерий, использующих в качестве источника энергии серусодержащие сложные вещества.

В промышленности получение серы сводится к очистке самородной серы переплавкой, а кислород извлекают из сжиженного воздуха ректификацией [28].

Содержание селена и теллура в земной коре не очень мало ( $10^{-4}$  и  $10^{-7}\%$  соответственно), но они собственных минералов не образуют, а сопутствуют в природе сере и др., поэтому их относят к рассеянным элементам и получают из отходов производств, перерабатывающих, в частности, серусодержащее сырье.

Полоний в природе находится в рудах урана (как продукт его радиоактивного распада), мало изучен, поскольку устойчивых изотопов не имеет и является очень редким элементом ( $10^{-15}\%$ ). Используется в качестве источника  $\alpha$ -частиц.

## Простые вещества

**Структура, физические свойства.** Имея два неспаренных электрона в атомах, X (в отличие от  $\Gamma$ ) проявляют аллотропию<sup>1</sup> [28] при образовании простых веществ.

Обе аллотропные формы кислорода: **озон** ( $O_3$ ) и **собственно кислород** ( $O_2$ ) – имеют молекулярную структуру; причем частицы  $O_3$  полярны вследствие **угловой** их формы ( $sp^2$ -гибридизация) и имеют меньшую кратность связей (кс): в  $O_2$  кс=2, а в  $O_3$

<sup>1</sup> То есть существование разных (по числу атомов в молекуле или по структуре) форм **простых** веществ.

$k=1,5$  [2]. Как следствие, озон (в отличие от кислорода) интенсивнее окрашен в конденсированном состоянии (синий цвет вместо голубого); имеет большую (в 9 раз) растворимость в воде и более высокие т.пл. и т.кип. [2]. К тому же,  $O_3$  – диамагнитен, в отличие от парамагнитного  $O_2$ , что можно объяснить с помощью диаграмм ММО [2].

Как и при переходе от  $F_2$  к  $Cl_2$  и по тем же причинам, энергия  $\sigma$ -связи растет от  $O-O$  (138,9 кДж/моль) к  $S-S$  (213,4 кДж/моль). К тому же,  $\pi(p-p)$ -перекрывание, характерное для элементов 2-го периода и реализующееся в  $O_2$  и  $O_3$ , неэффективно для элементов 3-го и, тем более, других периодов<sup>1</sup>. Поэтому оба неспаренных p-электрона в случае серы и ее аналогов формируют  $\sigma$ -связи, образуя **многоатомные** молекулы [28] (с диамагнитными свойствами). Это зигзагообразные<sup>2</sup> циклы:  $S_8$  (желтая сера),  $Se_8$  (красный селен, неустойчив), – или цепи  $\Delta_n$ , где  $\Delta - S, Se, Te$ , а n достигает сотен тысяч.

Причем **спутанные** цепи соответствуют **аморфным**<sup>3</sup> модификациям (коричневые S, Se и Te), а расположенные **упорядоченно** – параллельно друг другу – **окристаллизованным** структурам (серый селен и серебристо-белый теллур).

При переходе от  $O_2$  к  $S_8$  из-за **роста атомности** молекул (т.е. числа атомов в них) **резко** повышаются т.пл. и т.кип. Это объясняется не только увеличением  $M_r$ , но и тем, что большая атомность обеспечивает большее число **контактов** дисперсионных взаимодействий для каждой молекулы. Кроме того, растет и сама **энергия ДВ**, как и в подгруппе  $\Gamma_2$  (?), ибо происходит **делокализация** электронов из-за частичного смещения электронной плотности от **ковалентных** связей внутри молекул к **межмолекулярным**.

Далее от S к Se, и особенно к Te, эти тенденции усиливаются, т.е. появляется определенная доля **металлической** связи в **межмолекулярном** взаимодействии, поэтому оно упрочняется. К тому же, от S к Te еще более растет атомность молекул. Все это способствует **росту т.пл. и т.кип.** в подгруппе до теллура.

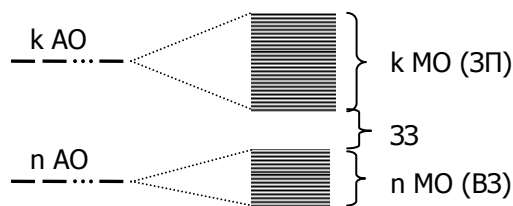
Однако при переходе к полонию их значения снижаются, т.к. увеличение степени делокализации электронной плотности приводит к тому, что растет доля металлического связывания не только между молекулами, но и внутри них. Как **следствие** (первое): решетка становится **координационной** [9] (а не цепочечной, как у Se и Te), но **менее прочной** из-за снижения доли ковалентности в ХС. А второе **следствие**: Po, в отличие от полупроводников Se и Te (тем более от диэлектрика S), – **металл**<sup>4</sup>.

Следует различать металличность как **характеристику элемента** и как **состояние реального вещества** [28].

Первая является функцией положения элемента в таблице Менделеева и определяется значением его ЭО (к М относят Э с ЭО < 1,8).

Металличность во **втором** смысле характеризуется такими свойствами, как металлический блеск, тепло- и электропроводность и зависит не только от

**Рис.1.** Распределение энергетических зон МО в координационной решетке неметалла.



природы элемента, но и от **структуры** соединения. Например, типичный **металл** белое олово (в котором к.ч. атомов равно 6) при температуре ниже 13<sup>0</sup>С переходит в серое

<sup>1</sup> По мере увеличения радиуса атомов, образующих связь, их p-орбитали, расположенные перпендикулярно линии связи, все более удаляются друг от друга, что и делает их перекрывание все менее эффективным.

<sup>2</sup> Зигзагообразность (причем спиральная) обусловлена тем, что связи образованы p-орбиталями, которые находятся под углом 90<sup>0</sup> друг к другу (в изолированном атоме).

<sup>3</sup> «Амофос» по-гречески означает «не имеющий формы».

<sup>4</sup> И выглядит Po как металл: серебристо-белое, сравнительно мягкое вещество (светящееся в темноте).

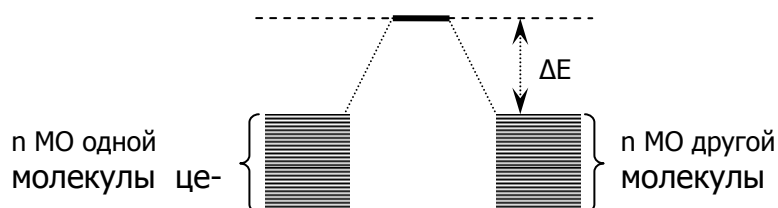
олово, имеющее более **рыхлую** структуру (к.ч.=4) и поэтому являющееся **полупроводником**.

Напротив, красный фосфор, являющийся **диэлектриком**, при высоких  $p$  и  $T$  переходит в **полупроводник** – черный P с более **плотной** структурой, а под сверхвысоким давлением, еще более **уплотняющим** его структуру, **металлизируется**.

Металлом во втором смысле может быть и **сложное** соединение, например:  $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{ZrB}_2$  (проводимость последнего больше, чем металла циркония).

Наличие или отсутствие металличности вещества хорошо объясняет зонная теория кристаллов [2]. Согласно этой теории в кристалле, имеющем координационную решетку [9], формируются **энергетические зоны** молекулярных орбиталей (МО) (рис. 1); причем перекрыванием атомных орбиталей (АО), на которых находятся валентные электроны, получается валентная зона (ВЗ), а выше ее по энергии (перекрыванием **свободных** орбиталей) образуется зона проводимости (ЗП).

Зона (между ВЗ и ЗП), в которой отсутствуют энергетические состояния, называется запрещенной зоной (ЗЗ), т.к. она препятствует переходу электронов из ВЗ в ЗП, а значит, прохождению электротока через вещество. Но чем **плотнее** упакованы атомы в решетке, тем больше число



**Рис.2.** Распределение энергетических зон МО в молекулярной или цепочной решетке вещества.

перекрываний АО и выше степень их перекрывания. И как результат, тем шире ВЗ и ЗП, а, следовательно, меньше ЗЗ ( $\Delta E$ ). И значит, потребуется меньше энергии (нагревания или облучения), чтобы, например, полупроводник проводил ток.

У металлов, имеющих максимально плотную упаковку атомов в решетке (к.ч. M может быть и 12),  $\Delta E = 0$ , и они, в том числе полоний, проводят ток при **об.у.**

Если решетка **молекулярная** (как у S) или **цепочечная** (Se и Te), то энергетические уровни МО локализованы в пределах молекулы (цепи), и в этих случаях запрещенная зона (рис. 2) – это энергетический барьер ( $\Delta E$ ), препятствующий передаче электронов от молекулы к молекуле ( $S_8$ ) или от цепи к цепи ( $\text{Se}_n$  и  $\text{Te}_n$ ). Причем значение  $\Delta E$  тем **меньше**, чем **больше делокализация** электронов в решетке, а значит, чем сильнее дисперсионные взаимодействия между молекулами (цепями). У серы они сравнительно слабы и, как следствие,  $\Delta E$  велико:  $>4$  эВ, что характерно для **диэлектриков**. Напротив, у Se и Te  $\Delta E \ll 4$  эВ (1,87 и 0,35, соответственно), поэтому они являются **полупроводниками**. (Используются в электротехнике; в частности, Se применяют в приборах автоматического регулирования уличного освещения.)

**Окислительные свойства.** Энергия сродства к электрону у атома S **больше**, чем у O (как и у Cl по сравнению со F). Однако даже в случае серы лишь присоединение **одного e** энергетически выгодно, а **двух** идет с затратой энергии. Поэтому свободные ионы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$  не существуют, а в водных растворах возможны гидраты лишь  $\text{S}^{2-}$ . Тем не менее, суммарное изменение энергии Гиббса для ОВР с участием  $\text{O}_2$  и серы при переходе их в  $\text{Э}^{-2}$  чаще **отрицательно**, причем **более** отрицательно для кислорода (?).

Однако при об.у.  $\text{O}_2$  довольно инертен ( $E_{\text{атом.}} = 490$  кДж/моль). Активируется он, например, в присутствии воды, поляризующей его молекулы, – при этом идут **медленные** процессы окисления веществ (при дыхании, гниении, коррозии).

Другой метод активации – воспламенение. Оно зарождает цепные реакции (в частности, благодаря атомизации  $\text{O}_2$ ), поэтому происходит **быстрое** окисление – горение.

Горит в кислороде все, кроме галогенов, БГ и некоторых благородных металлов (золота, платины и др.). Косвенно же не получены соединения с O лишь для гелия, неона и аргона. Особенно активен атомарный кислород ("O"), который окисляет, в частности, молекулярный O<sub>2</sub> до озона даже на холоду. Поэтому O<sub>3</sub> образуется во всех достаточно низкотемпературных процессах, продуктом которых является "O". А именно: а) в ходе соответствующих химических реакций (например, HClO → HCl + "O"); б) как результат электроразрядов (при грозе или в озонаторе); в) под действием жестких УФ-лучей кварцевой лампы, а также Солнца (в верхних слоях атмосферы); благодаря последнему на высоте 10–30 км существует **озоновый слой**, который, обладая способностью поглощать жесткие солнечные лучи, спасает от их вредного воздействия жизнь на Земле.

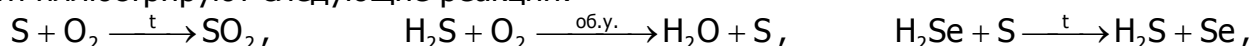
Итак, для получения O<sub>3</sub> из O<sub>2</sub>, нужно затратить энергию, т.е. озон – **эндотермическое** вещество (хотя и **устойчиво кинетически**: даже при 250<sup>0</sup>C разлагается медленно). Поэтому O<sub>3</sub> является более сильным окислителем, чем O<sub>2</sub>: E<sup>0</sup>(O<sub>3</sub> / OH<sup>-</sup>) = 1,24 В, в то время как E<sup>0</sup>(O<sub>2</sub> / OH<sup>-</sup>) = 0,40 В (в щелочной среде).

Причины большей **термодинамической** активности O<sub>3</sub> по сравнению с O<sub>2</sub>, и большей **кинетической** активности (т.е. более низких значений E<sub>ак.</sub> [9] в реакциях с участием O<sub>3</sub>) – это меньшая кратность связей (1,5 вместо 2), положительная ст.ок. центрального атома кислорода в озоне (+4), а также полярность молекул O<sub>3</sub>.

Как окислители O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> широко используются в медицине (кислородные подушки и коктейли, дезинфекция помещений с помощью кварцевых ламп), в металлургии<sup>1</sup>, при озонировании водопроводной воды, а также овощей перед хранением и т.д.

С другой стороны, вследствие высокой активности O<sub>3</sub>, озоновый слой атмосферы оказывается уязвимым: он тратится на реакции с выхлопными газами ракет, высокоскоростных самолетов и т.п. Кроме того, даже газы, безвредные на Земле (например, фреоны – общей формулой CCl<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>), в верхних слоях атмосферы под действием жестких УФ-лучей превращаются в радикалы (в частности, в Cl), которые реагируют с O<sub>3</sub>. По мнению ряда ученых это может привести к уменьшению озонового слоя, а возможные последствия: изменение климата, рост раковых заболеваний и др. Поэтому необходимо ограничивать выбросы в атмосферу указанных газов.

От кислорода к полонию окислительная активность халькогенов снижается (?), что отчасти иллюстрируют следующие реакции:



а также условия взаимодействия X с водородом. Так, кислород реагирует с H<sub>2</sub> выше 180<sup>0</sup>C (при 500<sup>0</sup>C – со взрывом), сера – при нагревании до 250<sup>0</sup>C, селен с H<sub>2</sub> взаимодействует незначительно даже при нагревании, а теллур и полоний практически не реагируют. Однако все халькогены проявляют окислительные свойства при сплавлении с металлами; получен даже термически достаточно устойчивый полонид платины PtPo<sub>2</sub>.

**Восстановительные свойства.** Кислород окисляется лишь фтором (из простых веществ), а остальные X – кислородом, всеми галогенами (исключая иод); и, кроме того, т.н. **кислотами-окислителями**, т.е. концентрированными H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (табл. 5).

Подчеркнем, что характер **продуктов** окисления халькогенов (представленных в таблице 5) соответствует росту металлических свойств элементов к полонию. К тому же, Po, хотя в ряду напряжений тоже стоит правее водорода, но реагирует с **конц. HCl**.

<sup>1</sup> При выплавке металлов для окисления примесей применяют кислородное дутье. Как реагент O<sub>2</sub> широко используется и для других целей, занимая 3-е место по применению в промышленности после серной кислоты и негашеной извести.

При 100<sup>0</sup>С теллур и селен (аморфной модификации) восстанавливают водород **воды**, а в присутствии щелочи дисмутируют<sup>1</sup> (подобно Г<sub>2</sub>) при небольшом нагревании<sup>2</sup>:



Сера в этих условиях окисляется не до (+4), а до (+6), а под действием H<sub>2</sub>O при 600<sup>0</sup>С дисмутирует с образованием H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>(?).

Являясь достаточно сильным и окислителем, и восстановителем, сера, как и иод, может служить хорошим антисептиком. Поэтому используется в медицине (серная мазь) и в сельском хозяйстве в качестве средства от болезней растений (серный порошок).

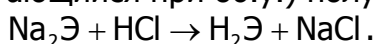
**Таблица 5.** Восстановительные свойства халькогенов

Халькоген	E <sup>0</sup> (Э <sup>4+</sup> /Э <sup>0</sup> ), В (в кислой среде)	Продукты взаимодействия с HNO <sub>3</sub> (конц.)
S	0,45 <sup>3</sup>	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{SeO}_3 \\ \text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + \text{NO}$
Se	0,74	
Te	0,53	
Po	0,76 <sup>4</sup>	Po(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + NO <sub>2</sub>

### Халькогениды водорода

Вода, ты ... и есть сама жизнь. (А. Экзюпери)

Устойчивость халькогеноводородов H<sub>2</sub>X от O к Po снижается (?). Лишь H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S можно синтезировать из ИПВ ( $\Delta G_f^0 < 0$ ). А **эндосоединения** H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te (тем более H<sub>2</sub>Po, разлагающийся при об.у.) получают **косвенно**, например, из солей (халькогенидов):



Соли же устойчивее, чем H<sub>2</sub>X, (из-за большей ионности ХС) и все образуются из ИПВ.

Молекулы H<sub>2</sub>Э имеют угловую форму, а уменьшение валентного угла от 104,5<sup>0</sup> (у H<sub>2</sub>O) до 90<sup>0</sup> (у H<sub>2</sub>Te) – объясняется снижением степени sp<sup>3</sup>-гибридизации орбиталей ц.а. до нуля, ибо 90<sup>0</sup> – это угол между р-АО, не участвующими в гибридизации.

Вследствие полярности молекул (как результат их угловой формы) халькогениды водорода хорошо растворимы в воде<sup>5</sup>. Значение t кип. от H<sub>2</sub>Te к H<sub>2</sub>S (несмотря на рост дипольного момента молекул) уменьшается (ибо снижаются и Mr, и вклад ДВ!). Но при переходе к H<sub>2</sub>O t кип. резко увеличивается (Н-связи!), как и в случае HF.

В твердой воде каждая ее молекула образует по 4 Н-связи (за счет двух атомов Н и двух НЭП кислорода). Эти связи имеют тетраэдрическую направленность (sp<sup>3</sup>-гибридизация), что делает структуру льда алмазоподобной. Жидкая вода (согласно модели Самойлова) – это нарушаемый тепловым движением **льдopodobный** каркас, пустоты которого частично заполнены молекулами H<sub>2</sub>O. Их соотношение в каркасе и в пустотах при 4<sup>0</sup>С соответствует наиболее **плотной** упаковке. А ниже 0<sup>0</sup>С молекул в пустотах практически нет и потому лед легче жидкой воды.

Благодаря способности H<sub>2</sub>O к образованию **крайне разнообразных** по структуре межмолекулярных ассоциатов<sup>6</sup>, вода до сих пор является загадкой для ученых. Причем структура ассоциатов **значительно** изменяется даже при **слабых** внешних воздействиях,

<sup>1</sup> Просто **окислить** Se и Te в щелочном растворе можно, добавив, например, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Каковы продукты?)

<sup>2</sup> Po реагирует лишь с **расплавом** щелочи.

<sup>3</sup> Редокс-потенциал серы ниже, чем у Se и Te, из-за меньшей прочности кристаллической решетки.

<sup>4</sup> Рост значения E<sup>0</sup> от Te к Po можно объяснить, в частности, f-сжатием.

<sup>5</sup> Растворимость сероводорода: 2,4V в 1V H<sub>2</sub>O при 20<sup>0</sup>С (причем H<sub>2</sub>S способен образовывать клатраты).

<sup>6</sup> Изменение соотношения различных ассоциатов молекул воды приводит к изменению ее физических свойств, в частности, электропроводности.

благодаря чему возможны различные методы «активации» воды. Очевидно, поэтому **именно в ней зародилась жизнь** (все растительные и животные организмы на 50-99% состоят из воды, которая обеспечивает их жизнедеятельность). Кроме того, благодаря наличию Н-связей, вода обладает очень высокой теплоемкостью, поэтому служит аккумулятором солнечной энергии на Земле, поддерживая жизнь.

Значение воды в химии трудно переоценить. Химики шутят: «Чтобы мы не изучали, мы изучаем воду». Даже в неводных средах она присутствует и во многом определяет ход процесса, как катализатор. Так, без следов  $H_2O$  хлор не окисляет натрий, нитрат серебра не реагирует с хлороводородом, гремучая смесь не взрывается и т.д.

Вода уникальна и как растворитель, поскольку амфотерна в широком смысле: это и кислота, и основание; и донор НЭП и их акцептор; образует гидраты и с катионами, и с анионами; обладает и окислительными, и восстановительными свойствами. Однако она – слабый окислитель ( $E^0(H_2O/H_2) = -0,41$  В) и слабый восстановитель ( $E^0(O_2/H_2O) = 0,82$  В). А сероводород даже в кислой среде ( $E^0(S/H_2S) = 0,17$  В) легко окисляется серной кислотой (до  $SO_2$ ),  $I_2$  и даже кислородом воздуха (до S), но **медленно**, в то время как теллурид водорода ( $E^0(Te/H_2Te) = ?^1$ ) – **мгновенно** (?).

Кислотные свойства  $H_2X$ , как и НГ, в подгруппе усиливаются ( $K_d(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$ , а  $K_d(H_2Te) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ ), но выражены значительно слабее, чем у НГ, из-за большего заряда аниона  $X^{2-}$  и меньшей ЭО халькогенов (а следовательно, меньшей ионности связи Н – Х по сравнению с соответствующей (по периоду) связью Н – Г).

### Перхалькогениды

Общая формула перхалькогенидов водорода:  $H_2X_n$ , где  $X_n$  – гомоядерная зигзагообразная (?) цепь, к концам которой присоединены атомы водорода.

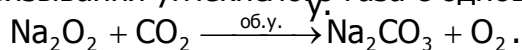
Для O гомоядерные цепи неустойчивы из-за склонности к  $\pi(p-p)$ -перекрыванию и, значит, из-за стремления образовать молекулы  $O_2$  с двойной связью. С другой стороны, вследствие высокой ЭО кислород легко переходит в наиболее для него характерное состояние  $O^{-2}$ . Поэтому пероксиды со значением n, равном 3 и 4, существуют лишь ниже  $-70^0C$ ; а  $H_2O_2$ , в котором ст.ок. O равна  $-1$ , проявляет **сильные** не только окислительные свойства ( $E^0(H_2O_2/H_2O) = 1,78$  В), но и восстановительные ( $E^0(O_2/H_2O_2) = 0,68$  В) [7]. Как следствие, возможна **дисмутация**  $H_2O_2$  (с образованием  $O_2$  и  $H_2O$ ), которая и протекает (медленно) при хранении растворов пероксида водорода даже в об.у. Разложение  $H_2O_2$  ускоряется нагреванием, светом и добавлением солей (ибо гидратация их ионов повышает эффективную концентрацию пероксида). В чистом виде при освещении или нагревании  $H_2O_2$  взрывается (?); так что хранить его нужно в темноте и на холоду. Он легко воспламеняет горючие материалы, поэтому применяется в качестве окислителя ракетного топлива. На практике используют также 3% и 30%-ые растворы  $H_2O_2$  для отбеливания различных материалов и обеззараживания сточных вод.

Из-за полярности молекул  $H_2O_2$  [2] и наличия Н-связей между ними, пероксид водорода при об.у. – жидкость (бледно голубая), которая имеет сравнительно высокую т.кип. ( $150^0C$ ) и неограниченно растворяется в воде. Раствор  $H_2O_2$  – крайне **слабая** кислота ( $K_d = 2,2 \cdot 10^{-12}$ ), поэтому сильно гидролизуются не только нормальные пероксиды ( $Na_2O_2$ ), но и **кислые** ( $NaHO_2$ ). (Эти соли образуются при действии щелочи на  $H_2O_2$ .)

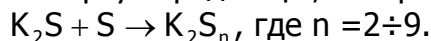
<sup>1</sup> Значение  $E^0$  найдите самостоятельно в справочной литературе.



Получить  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно реакцией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{BaO}_2$ , а  $\text{BaO}_2$  синтезируют из ИПВ, как и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Последний используется в противогазах пожарников и в космических кораблях для связывания углекислого газа с одновременным пополнением воздуха кислородом:

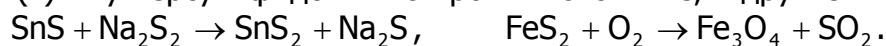


Поскольку в отличие от  $\text{O}$ , сера склонна к образованию гомоцепей, то персульфиды водорода (сульфаны) устойчивее пероксидов. Получен даже  $\text{H}_2\text{S}_8$  – действием конц.  $\text{HCl}$  на сухие персульфиды ЩМ, которые, в свою очередь, синтезируют по реакции:



Сульфаны при об.у. – жидкости (маслянистые), водой в кислой среде разрушаются до  $\text{H}_2\text{S}$  и серы. С удлинением гомоцепи их устойчивость **снижается**; кислотные же свойства, в основном, **растут**:  $K_d(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$ , а  $K_d(\text{H}_2\text{S}_2) = 10^{-4}$  (из-за большего смещения электронов от связи  $\text{H}-\text{S}$  на гомоцепь) и **усиливается окраска** (от бесцветной до красной).

В случае селена и теллура перхалькогениды водорода не получены (?), но соли  $\text{Na}_2\text{X}_n$  (где  $n = 2 \div 6$ ) устойчивы настолько, что самопроизвольно образуются при стоянии водных растворов  $\text{Na}_2\text{X}$  (из-за окисления  $\text{X}^{2-}$  кислородом воздуха). От кислорода к теллуру окислительные свойства перхалькогенидов снижаются, а восстановительные растут (?). А у персульфидов явно проявляются и те, и другие:



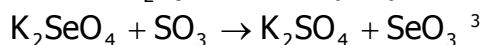
Последняя реакция (обжиг пирита) – **1-ая стадия** промышленного синтеза  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Кислородосодержащие соединения

**Оксиды.** Кислород в оксидах  $\text{M}$  и неметаллов, находясь в ст.ок. ( $-2$ ), проявляет валентные состояния от 2 до 4, а значения к.ч. от 1 до 8 (в  $\text{Cs}_2\text{O}$ ). С элементами своей подгруппы<sup>1</sup>  $\text{O}$  образует устойчивые соединения  $\text{XO}_2$  и  $\text{XO}_3$ . Получены также оксиды:  $\text{S}_2\text{O}$  (который является по сути оксид-сульфидом  $\text{S(IV)}$ ),  $\text{S}_8\text{O}$  (где  $\text{O}$  соединен с одним из атомов цикла  $\text{S}_8$ , выше  $20^\circ\text{C}$   $\text{S}_8\text{O}$  разлагается на  $\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ), и др.

Оксиды  $\text{XO}_2$  можно синтезировать из ИПВ, но  $\text{SO}_2$  дешевле получать обжигом пирита (см. выше). Соединения  $\text{XO}_3$  образуются окислением  $\text{XO}_2$ . Причем  $\text{SO}_2$  реагирует даже с кислородом воздуха, но лишь в присутствии катализатора ( $\text{Pt}$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и при нагревании ( $400^\circ\text{C}^2$ ) [28]. Этот процесс – **2-ая** стадия производства серной кислоты.

Оксиды остальных  $\text{X}$  в ст.ок. ( $+6$ ), как менее устойчивые, дешевле получать не окислением  $\text{XO}_2$  (для чего требуются жесткие условия (?)), а реакцией замещения:



или дегидратацией:  $\text{H}_6\text{TeO}_6 \xrightarrow[t]{-\text{H}_2\text{O}} \text{TeO}_3^4$ .

В молекулах  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  имеет место  $\text{sp}^2$ -гибридизация орбиталей атомов серы. Но если диоксид серы и при об.у. остается газом (т. кип. =  $-10^\circ\text{C}$ ), то триоксид сжижается ниже  $44,8^\circ\text{C}$ . Указанное различие объясняется не только большей атомностью молекул  $\text{SO}_3$ , но и стремлением серы(VI) к **четырёхкратной** координации, поскольку отсутствие у нее НЭП (в отличие от  $\text{S(IV)}$ ) обеспечивает более устойчивую связь  $\text{S(VI)}$  с кислородом.

<sup>1</sup> Отметим, что аналоги кислорода настолько схожи, что образуют между собой не химические соединения, а твердые растворы.

<sup>2</sup> При  $400^\circ\text{C}$   $\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_3$  практически полностью, но при  $600^\circ\text{C}$  – на 80%, при  $800^\circ\text{C}$  – на 20%, а при  $1000^\circ\text{C}$  – лишь на 5% (?).

<sup>3</sup> При  $180^\circ\text{C}$   $\text{SeO}_3$  превращается в  $\text{Se}_2\text{O}_5$ , т.е.  $\text{SeO}(\text{SeO}_4)$  – селенат(VI) оксосилена(IV).

<sup>4</sup>  $\text{TeO}_3$  выше  $400^\circ\text{C}$  переходит в  $\text{TeO}_2$ .

Это способствует **обобществлению** атомов О соседними молекулами триоксида серы, вызывая полимеризацию последнего. Обобществление О осуществляется за счет р-орбитали S(VI) (не участвующей в  $\sigma$ -перекрывании (внутри молекулы  $SO_3$ )) и НЭП кислорода соседней молекулы (на s-AO). При этом  $sp^2$ -гибридизация орбиталей S переходит в  $sp^3$ , стабилизированную  $\pi(p-d)$ -перекрыванием (свободной d-AO серы и p-AO кислорода, имеющей НЭП). При полимеризации образуются или циклы  $(SO_3)_3$  – стеклообразная альфа-форма оксида (т.пл.=17<sup>0</sup>C), или цепи  $(SO_3)_n$  – асбестовидная бета-форма, которая имеет вид шелковистых кристаллов (т.пл.=32<sup>0</sup>C).

Диоксид серы, не проявляя склонности к полимеризации, тем не менее, за счет свободной p-AO и из-за стремления атомов серы к  $sp^3$ -гибридизации (стабилизированной  $\pi(p-d)$ -перекрыванием) склонен к реакциям присоединения (воды, оксидов металлов и т.п.). С пигментами диоксид образует бесцветные соединения по **ассоциативному** механизму, что используется для мягкого отбеливания (шерсти, шелка, бумаги)<sup>1</sup> [28].

При переходе от серы к полонию повышается способность атомов X к более **высокой** координации (см. табл. 6) из-за **роста** валентности [9] и размера атома. К тому же, благодаря увеличению радиуса уменьшается отталкивающее действие НЭП, а также растут эффективные заряды на атомах X и O (как результат повышения **разности** ЭО данных элементов). Свой вклад оказывает и снижение интенсивности теплового движения молекул с ростом молярной массы оксида. Все это приводит к тому, что  $SeO_2$  (в отличие от  $SO_2$ ) полимеризуется в **цепи**, а  $TeO_2$  и  $PoO_2$  даже организуют **координационные** решетки и, как следствие, все эти оксиды являются при об.у. твердыми веществами.

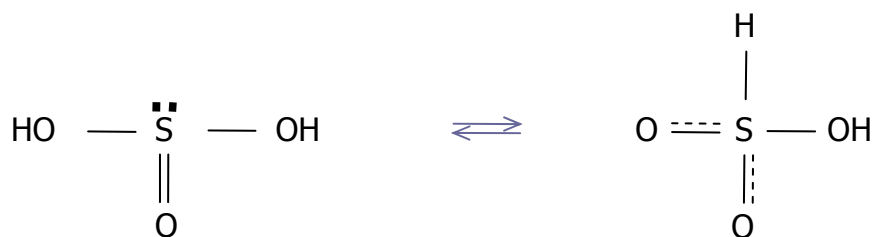
**Таблица 6.** Характеристика оксидов  $XO_2$

Оксид	Тип гибридизации	Значение координационных чисел в оксидах	
		К.ч.(X)	к.ч.(O)
$SO_2$	$sp^2$	2	1
$SeO_2$	$sp^3$	3	1 и 2
$TeO_2$	$sp^3d^2$	6	3
$PoO_2$	$sp^3d^3f$	8	4

В твердом состоянии при об.у. находятся и их оксиды в ст.ок. (+6), причем, они, как и  $SO_3$ , могут существовать в стекловидной и асбестовидной формах.

**Гидроксиды.** Кислоты халькогенистые ( $H_2XO_3$ ) и халькогеновые ( $H_2XO_4$ ), кроме гидроксидов теллура, получают действием воды на соответствующие оксиды.

Растворимость  $SO_2$  в воде (40 V в 1 V при об.у.) обеспечивается образованием клатратов  $SO_2 \cdot 7,67H_2O$ <sup>2</sup> и (гораздо в меньшей степени) молекул  $H_2SO_3$ . Последние находятся в двух таутомерных формах (**таутомерия** – это **обратимая** изомерия):



<sup>1</sup> При нагревании, а также на свету ассоциаты разрушаются, поэтому материалы, отбеленные с помощью  $SO_2$ , со временем желтеют.

<sup>2</sup> Если у  $SO_2$  т.пл. = -75<sup>0</sup>C, то клатраты, выделенные в свободном состоянии, плавятся при 12<sup>0</sup>C.

1-ая форма переходит во 2-ую из-за стремления серы к четырехкратной координации и из-за наличия НЭП (изображена жирными точками), способной давать связь с  $H^+$ .

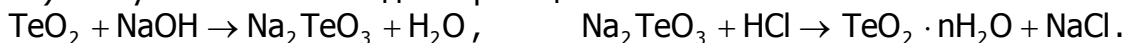
Напротив, в молекуле серной кислоты атом S **координационно насыщен**, все его валентные электроны являются связывающими, так что таутомерии быть не может. И сама кислота гораздо устойчивее сернистой (?): выделена в **свободном** состоянии; а начинает разлагаться (на  $H_2O$  и  $SO_3$ ) лишь при  $t.кип.=279,6^{\circ}C$ <sup>1</sup>. Благодаря этой устойчивости  $SO_3$  при растворении в воде **полностью** переходит в молекулы (и ионы) кислоты вплоть до 100%-ной  $H_2SO_4$ . Более того, последняя тоже способна растворять серный ангидрид до 65% (мас.) с образованием олеума (смесь поликислот:  $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ , где  $n=2\div 4$ ).

Процесс формирования поликислот сопровождается **небольшим** выделением тепла. Именно поэтому в производстве серной кислоты (на **3-ей стадии** ее синтеза) сначала получают олеум, который потом разводят водой до 98%-й  $H_2SO_4$ . А непосредственное взаимодействие  $SO_3$  с  $H_2O$  из-за **очень значительного** экзотермического эффекта приводит к образованию плохо конденсируемого сернокислотного тумана.

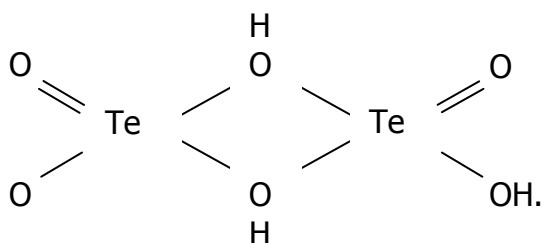
Отметим, что не только  $SO_3$ , но и  $H_2SO_4$  с большим экзотермическим эффектом (жадно) поглощает воду, образуя достаточно прочные гидраты состава:  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1\div 6$ ), поэтому применяется как осушающее средство.

Селеновая кислота тоже образует гидраты (в которых  $n$  равно 1 или 2, или 4). В отличие от серной кислоты, **жидкой** при об.у., селеновая является **твердой** ( $t.пл.=63^{\circ}C$ ) вследствие большей **координирующей** способности селена (?). По той же причине селенистая кислота устойчивее сернистой (дегидратирует лишь при  $70^{\circ}C$ ), поэтому выделена в свободном состоянии (в виде твердого вещества, растворимого в воде).

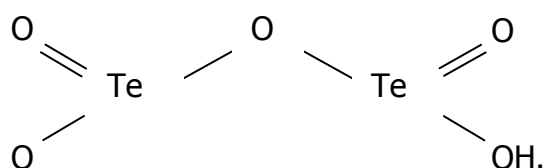
В то же время теллуристая кислота **малорастворима** из-за стремления Te к **шестикратной** (?) координации (и, как результат, к большей степени **обобществления** атомов O). Получают ее из оксида по реакциям:



Приведенная формула теллуристой кислоты отражает переменность ее состава вследствие дегидратации, протекание которой (уже с момента ее образования) объясняется следующим. В мономере  $H_2TeO_3$  атом Te координационно ненасыщен, поэтому идет процесс **оляции**, т.е. образование оловых мостиков (гидроксомостиков) в результате обобществления двух OH-групп соседними молекулами мономера [9]:



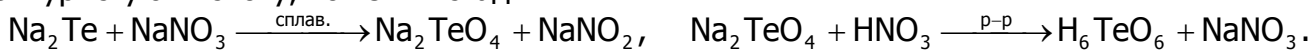
Такой гидроксомостик из-за сильного поляризующего действия двух атомов Te(IV) дегидратируется (отщепляет молекулу  $H_2O$ ) и переходит в оксомостик (процесс **оксоляции**):



<sup>1</sup> Азеотропная смесь с водой, содержащая 98,3%  $H_2SO_4$ , кипит при  $338^{\circ}C$  (частично дегидратируясь в парах).

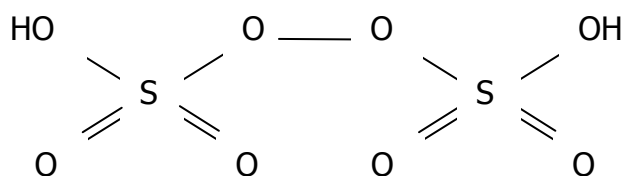
Однако в результате окисления к.ч. теллура уменьшается! Это обуславливает процесс окисления с другими молекулами  $H_2TeO_3$ , и т.д. В итоге продукт **полимеризуется** и **дегидратируется**, а, как следствие, **снижается** его растворимость.

В молекуле ортотеллуровой кислоты  $H_6TeO_6$  атом Te **координационно насыщен**, поэтому подобные процессы не протекают и кислота **растворима**. Синтезируют ее, как и теллуристую кислоту, тоже в 2 стадии:

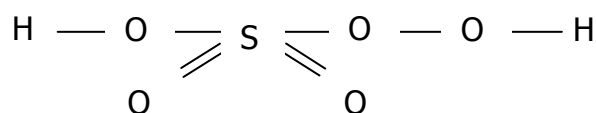


Нагреванием кристаллов  $H_6TeO_6$  выше температуры их **плавления** ( $136^\circ C$ ) получают мета-кислоту  $H_2TeO_4$  (сиропообразная **жидкость** при об.у.).

Отметим, что окислением кислородосодержащих соединений с ц.а. в **высшей** ст.ок. можно синтезировать т.н. **надкислоты**, содержащие пероксогруппы  $O_2^{-2}$  (т.е.  $-O-O-$ ) вместо оксочастиц  $O^{-2}$ . В частности получены двенадсерная кислота (т.пл.= $65^\circ C$ ):



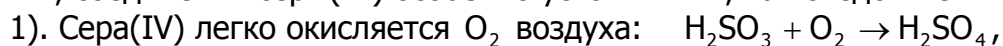
и мононадсерная (т.пл.= $47^\circ C$ ):



Они являются сильными кислотами (хотя вторая константа диссоциации у  $H_2SO_5$  очень мала –  $10^{-10}$ ); легко гидролизуются (с образованием  $H_2O_2$  и  $H_2SO_4$ ). Устойчивость к восстановителям снижается в ряду:  $H_2O_2 > H_2S_2O_8 > H_2SO_5$ , т.к. прочность мостика ( $-O-O-$ ) тем меньше, чем больше **электрофильность**<sup>1</sup> радикалов на его концах и чем выше **асимметрия** электронной плотности связи  $O-O$ .

**О диссоциации кислот.** Зависимость величины констант диссоциации кислот от природы X и от значения его ст.ок. **та же**, что и в случае гидроксидов галогенов. В частности, селеновая кислота по силе почти равна серной ( $n(O^{2-})/n(OH^-) = 1$  и  $K_1 = 1 \cdot 10^3$ ), а при переходе к теллуровой кислоте (имеющей  $n(O^{2-})/n(OH^-) = 0$ ) наблюдается резкое снижение значения  $K_1$  (до  $2 \cdot 10^{-8}$ ) (?). Хотя получены нормальные (некислые) соли ортотеллураты:  $Ag_6TeO_6$ ,  $Hg_3TeO_6$  и т.п.

**Редокс-свойства.** В соответствии с  $E^0(X^{6+}/X^{4+})$ <sup>2</sup> **восстановительные** свойства соединений селена и теллура в ст.ок. (+4) из-за эффекта d-сжатия (?) слабы – проявляются лишь при действии **сильных** окислителей ( $Cl_2$  или  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде). Напротив, соединения серы(VI) особенно устойчивы и, как следствие:



и даже серой:  $Na_2SO_3 + S \xrightarrow{t} Na_2S_2O_3$ . (Последняя соль – тиосульфат – представляет собой сульфат, в котором одна оксочастица  $O^{-2}$  замещена на тиочастицу  $S^{-2}$ .) Кроме того, S(IV) окисляется своими аналогами, находящимися в ст.ок. (+4):

<sup>1</sup> «Электрофильность» («любовь к электронам»), как и ЭО, отражает способность смещать **e** к себе.

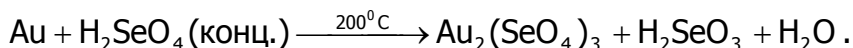
<sup>2</sup> Найдите эти значения самостоятельно в справочной литературе.

$\text{SO}_2 + \text{XO}_2 = \text{X} + \text{SO}_3$ . (Эта реакция используется в производстве Se и Te.)

2). Сера(IV), в отличие от селена(IV) и теллура(IV), дисмутирует:

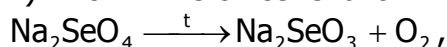


3). Соединения серы(VI) – наиболее слабые окислители среди своих аналогов (сравним:  $E^0(\text{SeO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SeO}_3) = 1,15 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ В}$ ). Так, в отличие от серной кислоты, концентрированная теллуровая и даже разбавленная селеновая окисляют хлорид-ионы; кроме того,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  в кислой среде переводит  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$ ; а  $\text{SeO}_3$  взрывается при контакте с органическими веществами; возможна и реакция:

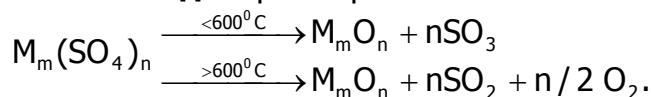


В то же время конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не действует на золото, а также на железо (из-за его пассивации **плотной** оксидной пленкой), хотя растворяет большинство металлов (Ag при  $160^\circ\text{C}$ ). Причем, чем активнее металл, тем полнее он восстанавливает серу(VI):  $\text{Ag}^0$  в основном до  $\text{SO}_2$ , а  $\text{Ca}^0$  – до  $\text{H}_2\text{S}$  (в качестве продукта восстановления может быть и  $\text{S}^0$ ).

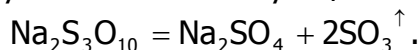
4). В отличие от селенатов и теллуратов ЩМ, термически неустойчивых:



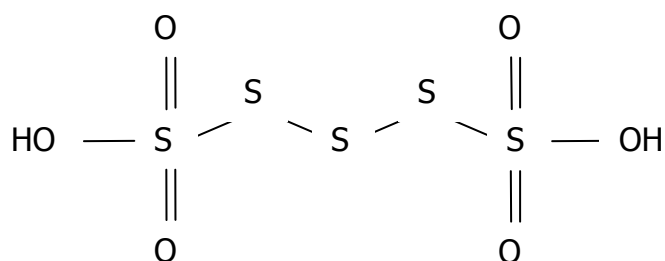
Сульфаты ЩМ даже кипят без разложения. Однако соли **многозарядных** металлов разлагаются на **оксиды** при нагревании:



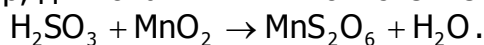
Отметим, что дегидратацией  $\text{NaHSO}_3$  получают дисульфит ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ <sup>1</sup>), а нагреванием гидросульфата щелочного металла – дисульфат ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). При большем нагревании подобных солей их димерные (и более полимерные) анионы переходят в **мономерные** (из-за летучести соответствующих оксидов), как, например, трисульфат:



**Политиосоединения.** Политионовые кислоты, имеющие общую формулу:  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ , где  $n=2\div 6$ , представляют собой два сульфатных радикала  $\text{HSO}_3$ , которые соединены друг с другом или **непосредственно** атомами серы (при  $n=2$ ), или через **атом S** (при  $n=3$ ), или гомоядерной **цепью** серы (при  $n>3$ ), как, например, в тетратионовой кислоте:



Политионовые кислоты относятся к сильным (?), но легко разлагаются с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и S (или  $\text{SO}_2$  в случае дитионовой кислоты). Их соли более устойчивы (?), выделены в свободном состоянии и используются в качестве восстановителей. Получают, например, дитионаты мягким окислением соединений S(IV):

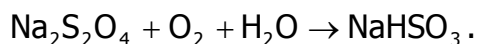


А мягким восстановлением синтезируют, в частности, **дитионистую** кислоту или ее соль:



<sup>1</sup> Если дисульфит содержит связь S–S, вместо S–O–S, то выше  $200^\circ\text{C}$  он дисмутирует – продукты (как и при термическом разложении тиосульфата):  $\text{Na}_2\text{S}_n$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Обработывая дитионит цинка содой, получают  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Его водный раствор столь активно проявляет восстановительные свойства, что используется для поглощения кислорода:



Даже в отсутствии  $\text{O}_2$  дитионит натрия неустойчив: медленно дисмутирует с образованием дисульфита и тиосульфата (их формулы – см. выше).

### Галиды и оксид-галиды

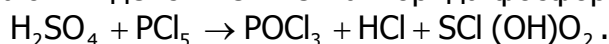
Устойчивость галидов халькогенов увеличивается от I к F и от S к Te (из-за роста **разности** ЭО элементов, образующих данные вещества), а также с понижением ст.ок. X от (+6) до (+4). Поэтому соединения  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SeBr}_4$  и  $\text{TeI}_4$  – **предельные**. Это означает, что, например, для серы (в отличие от Se) не получены  $\text{SBr}_4$  и  $\text{SCl}_6$ , и тем более (в отличие от Te) не синтезированы  $\text{SI}_4$  и  $\text{SBr}_6$ .

Зато получены галиды X в нехарактерных для них низких ст.ок. (+1) и (+2):  $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ЭCl}_2$ ,  $\text{TeBr}_2$ , – но они дисмутируют при нагревании:  $\text{TeCl}_2 \rightarrow \text{Te} + \text{TeCl}_4$ , и под действием воды:  $\text{SeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCl}$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + \text{HCl}$ .

Из галидов серы наибольшее практическое значение имеют гексафторид ( $\text{SF}_6$ ) – газ, и т.н. хлористая сера (дихлорид дисеры  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) – б/ц **жидкость** (т.кип.=138°C). Хлористая сера – аналог (по структуре молекул) пероксида водорода. Водой она разлагается с образованием HCl и неустойчивой тиосернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Применяется  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  как хлорирующий агент; кроме того, служит хорошим растворителем  $\text{I}_2$ ,  $\text{Mg}_n$ , многих органических веществ, а также S (22 г в 100 г  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  благодаря образованию полимера (цепочечного)  $\text{S}_n\text{Cl}_2$ , где n принимает значения до 100, – этот раствор используется для вулканизации резины).

Гексафторид серы (т.кип.=–64°C) применяется в качестве газового электроизолятора, т.к. является достаточно инертным веществом (разлагается лишь выше 800°C, не реагирует с кислотами и щелочами). Его инертность объясняется **кинетической** устойчивостью. В частности, реакция гидролиза  $\text{SF}_6$  **термодинамически** обусловлена ( $\Delta G^0 = -460$  кДж/моль), но не идет. (Ибо ни **ассоциативный** механизм замещения  $\text{F}^-$ -ионов на  $\text{OH}^-$ -ионы (вследствие предельной координационной насыщенности атомов серы), ни **диссоциативный** механизм [8] (из-за прочности связи S–F) оказываются не осуществимы.) Напротив,  $\text{SF}_4$ , а также  $\text{TeF}_6$  легко гидролизуются по ассоциативному механизму (поскольку предельное значение к.ч. теллура равно 8).

Из хлорид-оксидов халькогенов наибольшее практическое значение (в качестве хлорирующих агентов и как растворители) имеют оксид-дихлорид серы  $\text{SCl}_2\text{O}$  и диоксид-дихлорид серы  $\text{SCl}_2\text{O}_2$  (они представляют собой хлорангидриды соответственно сернистой и серной кислот), а также **неполный** хлорангидрид (какого вещества?)  $\text{SCl}(\text{OH})\text{O}_2$ . Получают их действием пентахлорида фосфора на кислоты; например:



Отметим, что по активности ионов водорода смесь неполного фторангидрида серной кислоты  $\text{SF}(\text{OH})\text{O}_2$  и пентафторида сурьмы  $\text{SbF}_5$  в  $10^{15}$  раз сильнее 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В свое время эта смесь, как самая сильная кислота, была занесена в книгу рекордов Гиннеса. (В 2004 году опубликованы данные о получении в Калифорнийском университете значительно более сильной кислоты, формула которой  $\text{H}(\text{CnB}_{11}\text{Cl}_{11})$ .)

## Экологический аспект переработки сульфидных руд

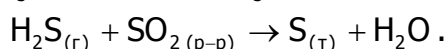
...фантазия человека состоит в том, чтобы взяться за дело не с того конца, с которого берется природа.

Карел Чапек

Из всех соединений, производимых на химических предприятиях, наибольшее практическое значение имеет серная кислота. Можно сказать, что масштабы ее потребления определяют промышленный потенциал страны. Она необходима при переработке нефти, для никелирования изделий, в производстве моющих средств, пластмасс, красок, кожи, удобрений, взрывчатых веществ, ядохимикатов, лекарств, косметики и мн. др. Поэтому, например, в Японии развитие промышленной химии началось (в 1873 г.) лишь после запуска установки для получения серной кислоты.

Однако ее производство, в частности, обжиг пирита, а также переработка других сульфидных руд (например, Cu- и Ni,Co-содержащих на Норильском комбинате) сопряжены с большими выбросами в атмосферу **токсичного**  $\text{SO}_2$ <sup>1</sup> (в Норильске его ПДК превышено в 30 раз), что губит растения, здоровье человека и животных. Кроме того, вклад  $\text{SO}_2$  в образование **кислотных** дождей<sup>2</sup> составляет около 60%. Причем pH дождевой воды доходит до 2, в результате чего в озерах pH=4 (а норма 8). Как следствие, в них невозможна жизнь ни рыб, ни растений, ни даже микроорганизмов. К тому же, кислая вода извлекает из донных осадков Al, Hg, Pb и т.п., которые **отравляют** подземные воды и реки..., а в конечном итоге и человека! Кислотные дожди резко усиливают также процессы **коррозии**, вред от которых составляет миллиарды долларов в год! Поэтому необходима очистка отходящих производственных газов от  $\text{SO}_2$ !!!

Для поглощения  $\text{SO}_2$  используют растворы  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (образуется  $\text{NaHSO}_3$ ), взвесь  $\text{CaCO}_3$  (продукты  $\text{CaSO}_3$  и  $\text{CO}_2$ ), сорбенты; а также процесс Клауса:



Кроме того, предлагается заменить **пирометаллургический** метод переработки сульфидных руд (в частности, обжиг пирита) **гидрометаллургическим**. Например, обрабатывать пирит водой и кислородом в вибраторе-смесителе. При этом сразу получается  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (но разбавленная, и ее затем нужно концентрировать) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который можно направлять на металлургическую переработку.

## ПОДГРУППА АЗОТА

В наши дни в промышленности синтезируют самые разнообразнейшие продукты, начиная от аммиака и кончая гормонами насекомых<sup>3</sup>.

З. Поллер

### Общая характеристика

Распространенность на Земле большинства р-элементов V группы [28] – средняя ( $10^{-4} - 10^{-6}\%$ ), значительна лишь для фосфора (0,05%) и азота (0,025%).

В соответствии с электронной конфигурацией  $s^2p^3$  элементы данной группы проявляют, в основном, ст.ок. (+3), (+5) и (-3) (N может иметь и все промежуточные ее

<sup>1</sup> Если степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (в контактном аппарате) составляет 99%, то на 1 т произведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приходится 3 кг отходов  $\text{SO}_2$ , а если 85%, то – 50 кг! За год в мире выбрасывается 150 млн. т  $\text{SO}_2$ ...

<sup>2</sup> Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который в виде пыли содержится в отходящих газах обжиговых печей, катализирует окисление сернистого газа до серного ангидрида, образующего с влагой воздуха серную кислоту.

<sup>3</sup> В гормонах тоже содержится азот.

значения через 1 из-за более высокой ЭО). Причем характер изменения их устойчивости в подгруппе тот же, что и для ст.ок. (+4), (+6) и (-2) в случае халькогенов.

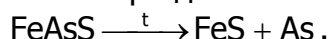
По сравнению с X положительная поляризация р-элементов V группы в соединениях более предпочтительна, а отрицательная – менее (?). И это определяет форму их нахождения в природе. Кроме того, азот по сравнению с кислородом гораздо более стоек в **нулевой** ст.ок. (вследствие двойного, причем **очень эффективного**,  $\pi(p-p)$ -перекрывания в молекуле  $N_2$ ). Поэтому при формировании земной атмосферы практически весь **аммиак**, бывший когда-то в отсутствии свободного кислорода **основным** ее компонентом, по мере накопления  $O_2$ <sup>1</sup> окислился им до  $N_2$ . Эта форма представляет примерно 1/2 запасов N на Земле и составляет 78% (об.) воздуха; сжижением последнего с дальнейшей отгонкой  $O_2$  получают  $N_2$  в промышленности [28].

В природе азот находится также в виде **селитр** (нитраты K, Na, Ca, Cu) и **органических** веществ растений и животных и относится к важнейшим органогенам. Важную жизненную роль играют и фосфорсодержащие органические соединения (особенно в работе нервных клеток мозга<sup>2</sup>). Но главные природные запасы P – это **фосфориты** (горная порода – ее основа  $Ca_3(PO_4)_2$ ) и **апатиты** (минералы состава  $Ca_5(PO_4)_3X$ , где X – это F или OH, реже Cl).

Гидроксофосфат кальция является также основным компонентом костных тканей живых организмов, а фторофосфат входит в состав эмали зубов, обеспечивая ей большую прочность и химическую устойчивость. Вот почему в зубные пасты вводят F-содержащие компоненты, а в некоторых странах фторируют воду для предотвращения кариеса [28].

Получают фосфор в промышленности восстановлением фосфоритов углем в присутствии песка ( $SiO_2$ ), который снижает т.пл. фосфорита, а также связывает  $Ca^{2+}$  в силикат[28]. При 25<sup>0</sup>C данная реакция термодинамически запрещена ( $\Delta G^0 > 0$ ). Однако **при 1500<sup>0</sup>C**, когда преодолевается **кинетический** барьер, процесс становится и **термодинамически** обусловленным ( $\Delta G^0 = -646$  КДж/моль). Это происходит благодаря резкому росту энтропии в ходе реакции (вследствие образования **газа** CO и **паров** фосфора). Отметим: без добавления песка  $\Delta G^0 = -78$  кДж/моль при **той же** T (1500<sup>0</sup>).

Аналоги фосфора: мышьяк, сурьма и висмут, – представлены в природе, в основном, в виде сульфидов  $Э_2S_3$ . Обжигом их переводят в оксиды и затем восстанавливают углем до простых веществ. А из арсенопирита мышьяк получают просто нагреванием при достаточно высокой температуре по реакции:



## Простые вещества

**Структура и физические свойства.** Азот в твердом состоянии имеет молекулярную решетку, причем частицы  $N_2$  (вследствие жесткой тройной связи в них) **слабо поляризуются**. Этим объясняются **низкие** значения т.пл. и т.кип.  $N_2$ . Поэтому азот широко используется как эффективный (и дешевый) охладитель, в частности, в сверхпроводниковой технике. Низкая поляризуемость молекул  $N_2$  – причина также **незначительной растворимости** азота и в воде, и в органических жидкостях<sup>3</sup> [9].

В отличие от N для его **аналогов** не характерно  $\pi(p-p)$ -перекрывание (?), поэтому все 3 неспаренные электрона их атомов участвуют в  $\sigma$ -связывании. Лишь в парах выше

<sup>1</sup> Кислород тогда выделялся из раскаленных недр Земли.

<sup>2</sup> Содержание фосфора в мозговой ткани составляет 0,38%, в мышцах – 0,27%.

<sup>3</sup> Хотя при  $p=10^9$ Па и  $T=100^0$ C жидкий  $N_2$  растворяет до 10% (мол.) бензина.



800<sup>0</sup>С существуют молекулы P<sub>2</sub><sup>1</sup>, а при конденсации паров **вначале формируется менее стабильная** (в соответствии с правилом Оствальда) модификация Р – **белый фосфор**, состоящая из **тетраэдрических** молекул P<sub>4</sub> [28]. При хранении без доступа воздуха белый фосфор переходит в более устойчивый **красный**, построенный из **полимерных** цепей [28]. Цепи образуются при разрыве в каждом тетраэдре P<sub>4</sub> **одной** σ-связи, в результате чего молекулы соединяются между собой. Если таким образом разрываются **три** связи в каждом тетраэдре, то получается **черный** фосфор, **слоистая** структура [2] которого обеспечивает его полупроводниковые свойства (ΔE = 1,5 эВ). Черный Р термодинамически наиболее устойчив, но велика энергия активации его образования из других модификаций, т.ч. получается он при высоких р и Т.

Растворим, но лишь в органических жидкостях, только белый фосфор (?). Он также имеет сравнительно низкую т.пл. (44<sup>0</sup>С), в то время как красный фосфор плавится при 600<sup>0</sup>С, а черный (под давлением 1,8 · 10<sup>4</sup> атм.) – при 1000<sup>0</sup>С (?).

Модификации As и Sb, аналогичные белому фосфору, т.н. **желтые** мышьяк и сурьма образуются тоже при быстрой конденсации их паров. Однако они легко (особенно в случае Sb) переходят в **серые** модификации. Последние по структуре подобны черному фосфору, но являются полупроводниками с **меньшей** шириной запрещенной зоны (ΔE равны 1,2 эВ (As) и 0,12 эВ (Sb)). При конденсации же паров Bi, сразу формируется **металлическая** (но отчасти еще **слоистая**) решетка.

Закономерности изменения т.пл. и т.кип. в VA подгруппе те же, что и у халькогенов, однако **снижение** их значений (как следствие меньшей ЭО элементов данной группы) начинается раньше – при переходе к сурьме.

Мышьяк и его аналоги в силу их достаточной металличности применяют для приготовления различных сплавов; As используется также в полупроводниковой технике, а его производные – в медицине. Установлено, что **микрочимичества** As жизненно необходимы, например, его недостаток приводит к анемии крови. Но в больших дозах он является **ядом**, ибо блокирует фермент, разлагающий пероксид водорода в крови.

**Химические свойства.** Хотя N имеет довольно высокое значение ЭО (3,0), но N<sub>2</sub> при об.у. является **инертным** веществом из-за большой величины энергии атомизации (вследствие **тройной** связи в молекуле): 940 кДж/моль. В то время, как для P<sub>2</sub> (с практически **ординарной** связью) эта энергия составляет 490 кДж/моль.

Несмотря на инертность, азот при условии его активации (катализом, разрядом, нагревом или излучением) **окисляет** как металлы (даже Hg), так и неметаллы (B, Si, S), в том числе фосфор (с образованием P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) и его аналоги.

В подгруппе (от азота к висмуту) окислительная активность снижается. Так, фосфор, в отличие от N<sub>2</sub>, взаимодействует лишь с **металлами**, причем практически со всеми, а мышьяк и сурьма – только с **активными** (ЩМ и ЩЗМ).

Как **восстановитель** N<sub>2</sub> реагирует лишь со F<sub>2</sub>, а с O<sub>2</sub> – в особых условиях (см. ниже), ибо продукт реакции NO – эндосоединение. Восстановительные свойства азота к висмуту должны усиливаться (из-за меньшего потенциала ионизации атомов). Но например, при образовании кислородосодержащих соединений, от Р к Bi они ослабевают (табл. 7), ибо уменьшается прочность связи Э – О (из-за роста радиуса атомов Э). К тому же, при переходе от Р к As увеличивается прочность решетки простого вещества (?).

Таким образом, максимальная восстановительная способность наблюдается у фосфора, но сильно зависит от модификации (см. табл. 8). Особая активность белого

---

<sup>1</sup> Атомизация фосфора происходит выше 2000<sup>0</sup>С.

фосфора<sup>1</sup> объясняется **напряженностью** связей в молекуле P<sub>4</sub>, т.к. в ней валентные углы равны 60°, что **значительно** меньше 90° (естественного угла между p-орбиталями).

Раньше белый фосфор использовался в производстве спичек, но поскольку они часто самовозгорались, то белый P был заменен на менее опасный – красный (к тому же, последний не так летуч и биологически гораздо менее активен, т.е. менее токсичен).

**Таблица 7.** Восстановительные свойства пниктогенов

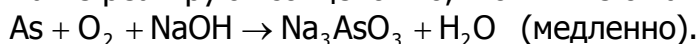
ОВ пара	E <sup>0</sup> , В (в кислой среде)	Продукты взаимодействия	
		с HNO <sub>3</sub> (разб.)	с HNO <sub>3</sub> (конц.)
HNO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	1,45	–	–
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> / P <sup>2</sup>	–0,45	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	} H <sub>3</sub> ЭO <sub>4</sub>
HAsO <sub>2</sub> / As	0,25	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	
SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / Sb	0,44	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · nH <sub>2</sub> O
SbO <sup>+</sup> / Sb	0,21	–	–
BiO <sup>+</sup> / Bi	0,32	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Пассивация

**Таблица 8.** Активность разных модификаций фосфора

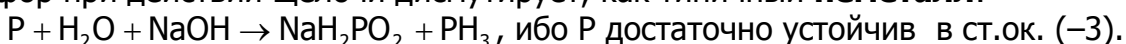
Фосфор	t <sub>самовоспламенения</sub> , °С
Белый	38,5
Красный	240
Черный	490

Степень окисления фосфора в продуктах реакций определяется соотношением реагентов, а для мышьяка и его аналогов – силой окислителя (?) – см. табл. 7.

Сурьма и висмут в ряду напряжений стоят правее водорода, но в отличие от простых веществ остальных Э данной группы, взаимодействуют с концентрированной хлороводородной кислотой (вследствие образования комплексов: [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>). На большую **металличность** данных элементов указывает также то, что их простые вещества не реагируют со щелочью, в отличие от **амфотерного** мышьяка:



А фосфор при действии щелочи дисмутирует, как типичный **неметалл**:



### Соединения с водородом

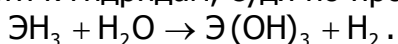
Соединения элементов VA группы состава ЭН<sub>3</sub> являются **эндотермическими**, кроме аммиака. Поэтому получают их не из ИПВ, как NH<sub>3</sub> (в промышленности), а косвенно, например, действием HCl на Mg<sub>3</sub>Э<sub>2</sub>. Как и в случае HГ и H<sub>2</sub>X, устойчивость от NH<sub>3</sub> к BiH<sub>3</sub> снижается (?). Так, даже в отсутствии O<sub>2</sub> висмутин разлагается (с выделением H<sub>2</sub>) при об.у., а арсин – при 300°C. Кислородом воздуха фосфин воспламеняется при 150°C, а аммиак окисляется O<sub>2</sub> лишь при достаточно сильном нагревании.

Причем окисление NH<sub>3</sub> в присутствии катализатора (например, Pt) идет не только до N<sub>2</sub>, как, в частности, при формировании земной атмосферы, а в значительной степени до NO, что используется в производстве HNO<sub>3</sub> (**1-ая стадия**).

<sup>1</sup> У белого фосфора выше и биологическая активность: является ядом и имеет запах (чесночный!) в отличие от красного или черного.

<sup>2</sup> Модификация – красный фосфор.

Рост неустойчивости от  $\text{NH}_3$  к  $\text{BiH}_3$  объясняется также сменой знака поляризации атома Э: в  $\text{NH}_3$  на азоте отрицательный эффективный заряд, а  $\text{AsH}_3$ , тем более  $\text{BiH}_3$ , можно отнести к гидридам, судя по продуктам их гидролиза:

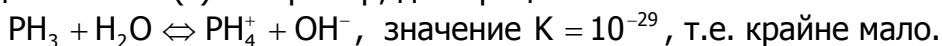


Аммиак, благодаря положительной поляризации водорода в его молекуле, может проявляет окислительные свойства (с выделением  $\text{H}_2$ ), например, в реакциях со ЩМ. При этом жидкий аммиак образует амиды ( $\text{MNH}_2$ ), а газообразный – нитриды ( $\text{M}_3\text{N}$ ). Хлор при об.у. окисляет  $\text{NH}_3$  до  $\text{N}_2$ , а при достаточно низкой Т идет последовательное замещение водорода на хлор вплоть до образования  $\text{NCl}_3$  (это хлорангидрид какой кислоты?).

Аммиак из-за наличия Н-связей между его молекулами имеет более высокие т.пл. ( $-76^\circ\text{C}$ ) и т.кип. ( $-33^\circ\text{C}$ )<sup>1</sup>; чем его аналоги. (В частности, т.кип. ( $\text{PH}_3$ ) =  $-88^\circ\text{C}$ , хотя молекулы фосфина тяжелее.) Под давлением 8,5 атм.  $\text{NH}_3$  сжижается даже при  $20^\circ\text{C}$ , поэтому широко используется в качестве жидкого растворителя для проведения различных синтезов [2].

Благодаря способности аммиака к формированию Н-связей, его растворимость в воде среди известных газов **максимальна** (1170 V  $\text{NH}_3$  в 1 V  $\text{H}_2\text{O}$  при н.у.). Это объясняется также **полярностью** молекул  $\text{NH}_3$  ( $\mu = 1,47 \text{ D}$ ), их способностью давать **гидраты**:  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (выделены из раствора при  $-80^\circ\text{C}$ ), и **протолизацией** аммиака ( $\alpha_{\text{прот.}} = 0,4\%$  в 1M растворе, а  $K_{\text{прот.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Степень протолизаии увеличивается при подкислении, и тем значительнее, чем сильнее кислота. Поэтому и термическая устойчивость солей аммония, в частности, от хлоридов к иодидам растет.

При переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{BiH}_3$  растворимость в воде уменьшается (в 1 V  $\text{H}_2\text{O}$  при об.у. растворяется всего 0,3 V фосфина). Кроме того, из-за снижения степени  $sp^3$ -гибридизации (практически до нуля у  $\text{BiH}_3$ ) протолизация становится все более затруднительной (?). Например, для процесса:

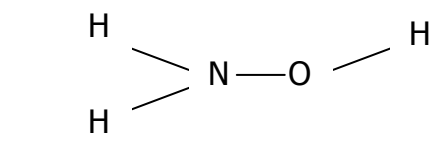


Поэтому ионы фосфония сравнительно устойчивы лишь в растворах таких сильных кислот, как  $\text{HI}$  и  $\text{HClO}_4$ ; а частицы  $\text{AsH}_4^+$  даже в присутствии  $\text{HI}$  обнаружены лишь по ИК-спектру. Образование же  $\text{SbH}_4^+$  (тем более  $\text{BiH}_4^+$ ) не установлено и спектрометрически.

Отметим, что N в  $\text{NH}_3$  более **сильный донор** электронной пары по сравнению с O в  $\text{H}_2\text{O}$ . (Ибо у азота ниже заряд ядра (Z) и больше степень  $sp^3$ -гибридизации вследствие меньшей разности энергий s- и p-орбиталей из-за более низкого Z). Как следствие, во-первых, константа протолизаии аммиака в воде (см. выше) значительно больше, чем в случае  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1,8 \cdot 10^{-16}$ ), а во-вторых, если в воде древесина лишь слегка размягчается, то в жидком аммиаке она становится мягкой, как резина (благодаря **разрыву** Н-связей между ее волокнами в результате **донирования** НЭП аммиака водороду древесины).

### Гидразин и гидроксилламин

Гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) – это пернитрид водорода, а гидроксилламин ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) по составу и структуре является промежуточным соединением между  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



<sup>1</sup> Так же, как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  по сравнению со своими аналогами.

Получают гидразин **окислением** аммиака с помощью NaClO, а гидроксилламин – **восстановлением** HNO<sub>3</sub> атомарным водородом, образующимся на катоде, т.е. электролизом.

Молекулы N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и NH<sub>2</sub>OH не плоские, не симметричные и, как следствие, полярны. Это является дополнительной причиной (кроме Н-связей) того, что при об.у. гидразин – жидкость (т.кип.=113,5<sup>0</sup>С), а гидроксилламин – твердое вещество (т.пл.=33<sup>0</sup>С) и оба хорошо растворяются в воде (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – неограниченно). За счет электронной пары азота, эти соединения, как и аммиак, прототизируются (поэтому в их водных растворах pH > 7).

Гидразин и гидроксилламин содержат N в ст.ок. –2 и –1 соответственно, поэтому могут быть восстановлены до NH<sub>3</sub> (с помощью, например, "Н"). Но на практике они чаще используются в качестве **сильных восстановителей** (окисляясь до N<sub>2</sub>). Например, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – эффективное ракетное топливо ( $\Delta G^0_{\text{сгорания}} = -622$  кДж/моль).

Гидроксилламин по сравнению с гидразином сильнее и как окислитель, и как восстановитель, поэтому очень склонен к дисмутации (идет со взрывом; продукты: N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O).

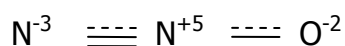
При действии кислот на N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и NH<sub>2</sub>OH образуются соли, например, с HCl – хлорид гидроксилламиния ([NH<sub>3</sub>OH]Cl), хлорид и дихлорид гидразиния (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>). Соли гораздо стабильнее, как следствие, являются более слабыми реагентами в ОВР, зато безопаснее в обращении и чаще используются на практике.

Следует отметить, что если гидразин устойчив при об.у., то его аналог – дифосфан P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> самовоспламеняется на воздухе выше 20<sup>0</sup>С. (Из-за этого возникают «блуждающие» огни на кладбище, поскольку дифосфан, а также PH<sub>3</sub> образуются, если разложение органических тканей идет при недостатке O<sub>2</sub>). Еще менее устойчив диарсан As<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (?).

### Кислородосодержащие соединения

**Оксиды азота.** Все оксиды азота – эндосоединения, поэтому синтезируют их косвенно или с затратой энергии. Например, пропуская электроразряд через **газообразный** воздух получают NO (б/ц газ), а через **сконденсированный** – N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Но даже **жидкий** N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (голубого цвета, т.кип.=3<sup>0</sup>С) распадается на NO и NO<sub>2</sub> (бурый газ).)

Высший оксид N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> синтезируют дегидратацией азотной кислоты (с помощью P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), причем с охлаждением, т.к. при об.у. б/ц кристаллы N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (т.пл.=32<sup>0</sup>С), отщепляя кислород, переходят в более устойчивый NO<sub>2</sub>. Последний образуется также окислением NO на воздухе<sup>1</sup>. (Эта реакция – **вторая стадия** промышленного синтеза HNO<sub>3</sub>.) «Закись» азота N<sub>2</sub>O (б/ц газ) получают **дегидратацией** нитрата аммония при 250<sup>0</sup>С, т.е. процесс идет без изменения ст.ок., т.к. N<sub>2</sub>O – это оксид-нитрид азота(V):



Отметим, что оксиды азота в **четных** ст.ок. (NO и NO<sub>2</sub>) являются (как и в случае Г) **радикалами**. Поэтому они могут соединяться между собой, образуя **промежуточное** по ст.ок. соединение N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; или **димеризоваться**, давая соответственно N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Причем N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, образованный спариванием электронов на **несвязывающих** MO [2], обладает значительно большей устойчивостью, чем N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (получается спариванием **е** на **разрыхляющих** MO). Очевидно (?), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по устойчивости занимает **среднее** положение.

<sup>1</sup> Константа равновесия окисления NO до NO<sub>2</sub> при 20<sup>0</sup>С равна 1,2·10<sup>13</sup>, а при 900<sup>0</sup>С – 1,5·10<sup>-4</sup> (?).

Значения т.пл. и т.кип. оксидов N закономерно повышаются с увеличением атомности их молекул, причем в твердом состоянии  $N_2O_5$  имеет решетку, которую можно представить, как построенную из ионов  $NO_2^+$  и  $NO_3^-$ , а  $N_2O_3$  – из  $NO^+$  и  $NO_2^-$ .

Наиболее устойчивые из оксидов азота:  $N_2O$ ,  $NO$  и  $NO_2$ , значительно различаются по **окислительной** активности. Так,  $NO$  (разлагается выше  $500^\circ C$ ; кратность связи 2,5) в отличие от других не поддерживает горение серы, которая особенно энергично сгорает в  $N_2O$  (кратность связи с O равна 1,5). **Восстановительная** же способность уменьшается в ряду:  $NO > NO_2 > N_2O$ . Так,  $NO$  легко окисляется хлором (до  $NOCl$ ) и даже кислородом воздуха (см. выше), а  $NO_2$  лишь фтором (до  $NO_2F$ ) или озоном (до  $N_2O_5$ ). Благодаря способности и окислять, и восстанавливать, оксиды N могут дисмутировать:



(А реакция:  $N_2O \xrightarrow{>700^\circ} NO + N_2$ <sup>1</sup>, является дисмутацией или конмутацией?)

Оксиды азота **токсичны**, к тому же, существенна их роль в образовании кислотных дождей. Поэтому нужно очищать от них выхлопные газы автомобилей и отходящие газы производств. В частности, предлагается пропускать газы через насадки, содержащие платиновый катализатор, который ускоряет разложение оксидов N на  $N_2$  и  $O_2$ . Но оксиды азота могут быть и полезны. Так,  $NO_2$  применяют как катализатор доокисления не только  $SO_2$  до  $SO_3$ , но и  $CO$  до  $CO_2$ ; а  $N_2O$  («веселящий газ») используется в медицине для снятия стресса. Установлено и его обезболивающее действие, причем еще в 1799 г. ученым Х. Дэви, но лишь в 1844 г.  $N_2O$  впервые применили для анестезии (при удалении зубов). Выявлено также, что нитроглицерин в организме, разлагаясь, выделяет  $NO$ , который регулирует тонус сосудов, а также обладает антираковым действием.

**Оксиды аналогов азота.** Для аналогов N характерны оксиды состава  $Э_2O_3$  и  $Э_2O_5$  (хотя получены неустойчивые  $PO$  и  $PO_2$ ). Подчеркнем, что если прочность соединений с N от азота к фосфору снижается (?), то с O (а также со F) растет (табл. 9) из-за увеличения разности ЭО элементов и как результат стабилизации  $\sigma$ -связей  $\pi(p-d)$ -перекрыванием в соединениях P. (То же наблюдается и при переходе от O к S).

**Таблица 9.** Энергии связей Э–O и Э–H

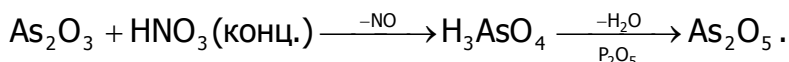
Связь	N – H	N – O	P – H	P – O
E связи, кДж/моль	389	222	322	380

Все оксиды фосфора и его аналогов (в отличие от оксидов азота) при об.у. – **твердые** вещества. Это объясняется следующим. В соединениях азота чаще имеют место  $sp$ - и  $sp^2$ -гибридизации (как более обусловленные малым радиусом атома N), т.е. устойчивы соединения, в которых координационное число азота равно 2 или 3. Но для P и его аналогов характерны  $sp^3$ -гибридизация и выше (из-за большего r и большей валентности) и для достижения к.ч.(Э), равного 4, происходит **обобществление** атомов кислорода соседними молекулами оксидов. Поэтому решетка оксидов состава  $Э_2O_3$  построена из димеров ( $Э_4O_6$  [2]); а  $Bi_2O_3$  имеет даже координационную структуру, в которой к.ч.(Bi)=6 ( $sp^3d^2$ -гибридизация) и к.ч.(O)=4 ( $sp^3$ -гибридизация).

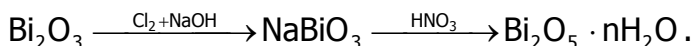
В случае же оксидов в ст.ок. (+5) лишь активные модификации состоят из димеров  $Э_4O_{10}$  [2], а более пассивные имеют слоистую решетку, построенную из тетраэдров  $ЭO_4$ .

Соединения состава  $Э_2O_3$ , а также  $P_2O_5$  можно получить из ИПВ. Остальные оксиды  $Э_2O_5$  из-за их нестойкости (?) синтезируют косвенными методами, например:

<sup>1</sup> Можно ли данную реакцию отнести к конмутации?



Даже при небольшом нагревании  $\text{As}_2\text{O}_5$  выделяет кислород, образуя  $\text{As}_2\text{O}_3$ , а  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  еще до полного высушивания переходит в  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ; оксид же висмута(V) можно получить лишь в **жестких** условиях, воздействуя на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  озоном, или по схеме:



Однако уже в момент образования продукт отщепляет кислород. В то же время  $\text{P}_2\text{O}_5$  даже в парах присутствует в виде молекул  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (?).

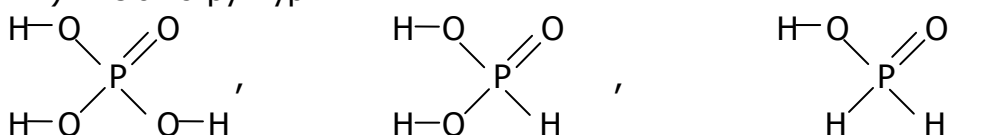
**Получение гидроксидов.** Оксиды азота(I) и (II) частично растворяются в воде (1 V  $\text{N}_2\text{O}$  и 0,07 V  $\text{NO}$  в 1 V  $\text{H}_2\text{O}$ ), но химически с ней не реагируют, т.е. являются индифферентными. Хотя есть кислоты, соответствующие им по ст.ок.: азотноватистая ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) и нитрокислотная ( $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ ), содержащие связи:  $\text{N}=\text{N}$  и  $\text{N}-\text{N}$  соответственно.

Реагируют с водой оксиды состава  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и  $\text{Э}_2\text{O}_5$ , где  $\text{Э} = \text{N}^1, \text{P}, \text{As}$ . Из них минимальную растворимость имеет «белый мышьяк»  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $9 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Взаимодействие же с водой оксида фосфора(V) наиболее термодинамически обусловлено. Поэтому его используют как сильное осушающее средство (сравним: давление пара над  $\text{P}_2\text{O}_5 - 10^{-3}$  Па, а над  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) - 0,4$  Па), а также для дегидратации кислот (см. выше) – даже серную кислоту переводит в ангидрид. Частично гидратируется и оксид сурьмы(V) с образованием малорастворимого соединения  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Остальные оксиды с водой практически не взаимодействуют, и соответствующие гидроксиды получают реакциями обмена из солей. Гидролизом галидов можно синтезировать лишь **кислотные** гидроксиды, а в случае  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{BiCl}_3$  процесс идет только до образования ЭОС [7].

Гидроксиды азота существуют, как правило, в виде мономеров, а гидроксиды его аналогов (как и аналогов O) при избытке оксида дают полисоединения. Например, получены метафосфорные кислоты, состоящие из циклов:  $(\text{HPO}_3)_n$  ( $n=3, 4, 6$ ), и полифосфорные, построенные из цепей:  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{HPO}_3$  ( $n=1, 2, 3$ ) [1]. Водой они медленно разлагаются до мономеров, быстрее при кипячении в присутствии  $\text{HNO}_3$ .

Промышленность выпускает 85%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 58%-ную  $\text{HNO}_3$  (ее получают при насыщении воды диоксидом азота и кислородом под давлением 1 МПа). Если в качестве исходного вещества брать димер  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а давление увеличить до 5 МПа, то образуется 98%-ная  $\text{HNO}_3$ , которая используется при синтезе красителей.

**Кислотно-основные свойства гидроксидов.** Как и в других подгруппах р-элементов, **основные** свойства гидроксидов сверху вниз увеличиваются, но снижаются при повышении ст.ок. Э. Исключение – кислоты фосфора:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (точнее:  $\text{H}_2\text{PHO}_3$ ,  $K_1 = 10^{-2}$ ) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (т.е.  $\text{HPH}_2\text{O}_2$ ,  $K_1 = 10^{-1}$ ), которые вследствие стремления P к 4-кратной координации и достаточно устойчивой связи P–H (в отличие от As–H) имеют структуры:

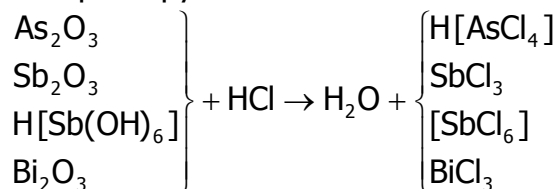


Таким образом, отношение  $n(\text{O}^{2-})/n(\text{OH}^-)$  с **понижением** ст.ок. P с (+5) до (+3) и до (+1) **увеличивается** с 1/3 до 1/2 и до 1, поэтому усиливаются **кислотные** свойства. То же происходит с повышением степени **полимеризации** кислот фосфора (ибо при этом

<sup>1</sup> Если на  $\text{N}_2\text{O}_5$  действовать не  $\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то можно получить надкислоту  $\text{HNO}_4$ .

растет  $n(\text{O}^{2-})/n(\text{OH}^-)$ ). Так,  $K_1(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 1,4 \cdot 10^{-1}$ ; а  $(\text{HPO}_3)_6$  по 1-ой и 2-ой ступеням диссоциирует как сравнительно сильная кислота и, лишь начиная с 3-ей ступени, – как слабый электролит ( $K_3 = 10^{-2}$ ,  $K_4 = 10^{-3}$  и т.д.). Поэтому ее **нормальные** соли гидролизуются по аниону, подщелачивая раствор. Это используется на практике, например, гексаметафосфат натрия ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) применяют для умягчения жесткой воды.

Усиление основных свойств в подгруппе проявляется в том, что, если все оксиды и гидроксиды N, P, а также оксид As(V) при об.у. не взаимодействуют с кислотами, то остальные реагируют с конц. HCl:



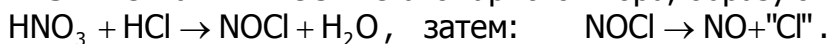
Кроме того, только соединения висмута(III) не растворяются в щелочи, а висмутит  $\text{NaBiO}_2$ , полученный щелочным сплавлением, гидролизует необратимо.

**Устойчивость и ОВР гидроксидов.** Кислоты азота(III) и (V) неустойчивы, особенно  $\text{HNO}_2$  – существует лишь в растворе; за счет N(III) может быть и окислителем, и восстановителем, как следствие дисмутирует при об.у. с образованием NO и  $\text{HNO}_3$ .

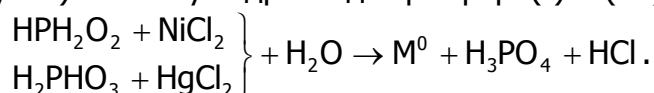
Азотная кислота тоже разлагается (на  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), но медленно; быстрее в концентрированных растворах, поэтому они желтого цвета – из-за наличия  $\text{NO}_2$ . Именно его присутствие обеспечивает окислительные свойства  $\text{HNO}_3$ , в частности, в реакциях с металлами. При этом азот тем значительнее понижает ст.ок., чем активнее M и чем разбавленнее кислота. Так, Zn восстанавливает  $\text{HNO}_3$ (конц.) преимущественно до  $\text{N}_2\text{O}$ , а разбавленную – до  $\text{NH}_4^+$ , в то время как Cu до  $\text{NO}_2$  и NO, соответственно.

В зависимости от концентрации азотная кислота по-разному реагирует и с органическими веществами: разбавленная – нитрует<sup>1</sup> их (реакция Коновалова), в то время, как концентрированная – окисляет (вплоть до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). А смесь скипидара и  $\text{HNO}_3$ (конц.)<sup>2</sup> **взрывается** при добавлении в качестве катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.).

Не растворяются в конц.  $\text{HNO}_3$  металлы, способные при ее действии формировать **плотную** оксидную пленку (Cr, Al, Fe и др.), а также благородные металлы (Au, Pt и др.). Однако последние реагируют с т.н. «царской водкой» (смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и HCl в молярном отношении 1:3). Ее повышенная «агрессивность» объясняется, во-1-ых, образованием **устойчивых** хлоридных комплексов данных M; а во-2-ых, высокой **окислительной активностью** атомарного хлора, образующегося по реакции:



Редокс-активность кислот фосфора тоже определяется их устойчивостью, которая понижается с уменьшением ст.ок. фосфора. (Из-за снижения стабилизации  $sp^3$ -гибридизации  $\pi(p-d)$ -связыванием, **невозможным** с атомом водорода – см. графические формулы.) Поэтому гидроксиды фосфора(I) и (III) – сильные восстановители:



Особенно низка устойчивость фосфиновой кислоты  $\text{HPH}_2\text{O}_2$  – при об.у. дисмутирует до  $\text{PH}_3$  и фосфоновой  $\text{H}_2\text{PHO}_3$ , которая при нагревании тоже дисмутирует до  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{PH}_3$ .

<sup>1</sup> Нитрованием целлюлозы получают бездымный порох.

<sup>2</sup> Это первое ракетное топливо в нашей стране.

Фосфорная кислота **устойчива**, поскольку  $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_3) = -0,28 \text{ В}$  и  $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_2) = -0,39 \text{ В}$ . Как следствие того, что эти потенциалы **достаточно отрицательны**, в водных растворах фосфорная кислота способна окислять лишь за счет ионов водорода. (Рассчитайте  $E(\text{H}^+ / \text{H}_2)$  в 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , используя формулу Нернста [9].)

При переходе от фосфора(V) к висмуту(V) устойчивость соединений снижается, поэтому их окислительная способность возрастает, причем настолько, что висмутат-ионы в кислой среде переводят марганец(II) в перманганат-ионы (?).

### Удобрения. Проблема связывания азота

В истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление.

В.И. Вернадский

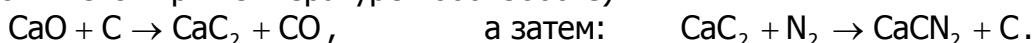
Обычно соли значительно более устойчивы, чем соответствующие кислоты (?). Однако нитраты даже активных металлов – сильные окислители<sup>1</sup>. В частности,  $\text{KNO}_3$  используется как составляющее пороха. Растворимые соединения, содержащие N, P, Ca и K (необходимые для растений), используются в качестве удобрений. Это, в частности, гидро- и дигидрофосфаты Ca и аммония, а также нитраты аммония и калия [28].

Природные запасы селитры к концу XIX века начали истощаться, поэтому в 1898 г. на заседании Британской ассоциации ученых во избежание «азотного голода» была поставлена проблема **искусственного** связывания  $\text{N}_2$ . И до сих пор актуальны поиски **эффективных** способов перевода слишком инертного  $\text{N}_2$  в соединения, усваиваемые растениями и животными, т.к. используемые методы являются очень энергоемкими:

1). Продувка воздуха через электродугу, растянутую магнитом в диск. Способ предложен в 1904 г. и дублирует природный процесс, протекающий при грозовых разрядах:



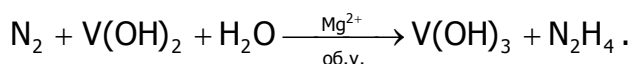
2). С 1905 г. используют цианамидный метод (очень энергоемок, поскольку осуществляется при температуре 2000–3000<sup>0</sup>С):



Продукт – цианамид кальция  $\text{Ca}[\text{N}=\text{C}=\text{N}]$  дорог, но эффективен для **кислых** земель, т.к. при гидролизе он, кроме  $\text{NH}_3$ , дает  $\text{CaCO}_3$  (снижающий кислотность почвы).

3). В 1906 г. запатентован способ Габера-Боша (патент на его **теорию** выдан Ле Шателье в 1901 г.): синтез аммиака из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  под высоким давлением (1000 атм.) в присутствии катализатора<sup>2</sup> ( $\text{Fe}^0$ ) при 400<sup>0</sup>С с использованием рециркуляции реагентов.

(4). В 1969 г. предложен способ превращения  $\text{N}_2$  в гидразин (ракетное топливо):



Реакции:  $\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$  и  $\text{LiH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{LiNH}_2$ , – тоже идут при об.у.

Однако получение данных азотофиксаторов:  $\text{V}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Li}^0$ ,  $\text{LiH}$ , – достаточно энергоемко.

Решение проблемы связывания  $\text{N}_2$  осуществляется, во-первых, поиском **катализаторов**, сравнимых по эффективности с **природными** (например, с нитрогеназой<sup>3</sup>), а во-вторых, использованием нетрадиционных технологий. Так, с помощью **плазмотрона** удастся из азота и уксусной кислоты сразу синтезировать **аминокислоты** (но пока с малым выходом). Можно, считают ученые, создать **гены**

<sup>1</sup> Однако в щелочном растворе  $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = -0,88 \text{ В}$ .

<sup>2</sup> С 1903 по 1919 гг. было испытано более 4000 катализаторов прежде, чем нашли достаточно эффективный.

<sup>3</sup> Это фермент азобактерий, благодаря которому они переводят  $\text{N}_2$  в сложные **соединения** азота при об.у.

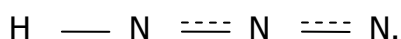


**азотофикации** у самих растений. Эти способы помогут в решении и другой проблемы – снизить содержание нитратов в овощах, т.к., если не вносить селитры в почву, то их избыток не будет накапливаться в растениях, не успевая перерабатываться в белки<sup>1</sup>.

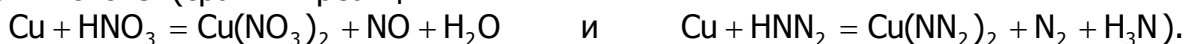
Кроме того, при **избытке** удобрений (и фосфатных) они из почвы вымываются в водоемы и вызывают гибель в них живых обитателей, т.к. способствуют разрастанию водорослей, которые «съедают»  $O_2$  в воде. И водоемы постепенно превращаются в болота, вследствие **анаэробного** (т.е. без  $O_2$ ) разложения органических веществ.

### Азиды

В азиде водорода  $HN_3$  (б/ц летучая жидкость, т.кип.= $36^0C$ ) ст.ок. N равна  $(-1/3)$ , но по сути  $HN_3$  является продуктом **эквивалентного** замещения  $O^{-2}$  в  $HNO_3$  на  $N^{-3}$ :



Поэтому за счет N(V) он окисляет медь подобно азотной кислоте (сравним реакции:



А смесь  $HN_3$  и HCl действует как «царская водка», ибо тоже образует "Cl".

Однако, в отличие от  $HNO_3$ , азид водорода диссоциирует в воде слабо ( $K_d = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ) и, кроме того, за счет  $N^{-3}$  склонен окисляться, восстанавливая даже  $I_2$ .

Как следствие проявления сильных и окислительных, и восстановительных свойств  $HN_3$  взрывается при  $300^0C$  или от удара (продукты:  $N_2$  и  $H_2$ ). **Взрывоопасны** и азиды тяжелых металлов (поэтому  $Pb(N_3)_2$  используют в качестве запала); напротив (?),  $NaN_3$  разлагается при нагревании **спокойно** (на Na и  $N_2$ ).

Получают  $NaN_3$  реакцией конденсации  $NaNH_2$  и  $N_2O$ , при этом равновесие смещено вправо, т.к. образующаяся вода **расходуется** на реакцию с амидом натрия (продукты:  $NH_3$  и NaOH). Из азиды натрия синтезируют  $HN_3$  действием на  $NaN_3$ , например, хлороводородной кислотой. (За счет чего идет процесс?)

### Сульфиды

**Устойчивость** сульфидов увеличивается от N к Bi (?). Так,  $N_2S_4$  (красн. крист., т.пл.= $23^0C$ ) взрывается при  $100^0C$  даже **без доступа воздуха**, а  $P_2S_5$  воспламеняется **при нагревании на воздухе**, и оба легко гидролизуются. Сульфиды же аналогов фосфора устойчивы настолько, что входят в состав **природных минералов**. Получить их можно из ИПВ или осаждением сероводородом из растворов соединений Э(III). Эти сульфиды растворяются в  $HNO_3$  как результат окисления  $S^{-2}$ . Кроме того, сульфиды Sb и Bi реагируют с HCl, благодаря формированию хлоридных комплексов; а  $As_2S_3$  и  $Sb_2S_3$ , являясь кислотными (в отличие от  $Bi_2S_3$ ), растворяются при действии основных соединений. Например, при добавлении NaOH или  $Na_2S$  образуются оксосоли  $Na_3ЭO_3$  и тиосоли  $Na_3ЭS_3$ . (При подкислении тиосоли разрушаются с выделением  $H_2S$ .)

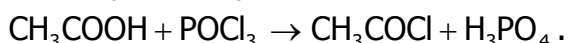
<sup>1</sup> Нитраты, попадая с растениями в живой организм, превращаются в нем в нитриты, которые делают гемоглобин крови неспособным переносить  $O_2$ , а также приводят к возникновению раковых заболеваний.

## Галиды и оксидгалиды

В ст.ок. (+5) получены фториды всех р-элементов V группы, кроме N, а хлориды и бромиды – лишь для P и Sb (?). Зато оксофториды и диоксогалиды с Cl и F синтезированы и для N (?); а в случае фосфора получены даже иодиды состава  $PO_3I$ . Причем, если для P **все** указанные соединения **экзотермичны**, то для N только фторсодержащие (?).

Прочность галидов и оксогалидов в ст.ок. (+3) увеличивается монотонно от N к Bi, но тоже, как и в случае соединений Э(V), снижается от  $F^-$  к  $I^-$ . Так, для азота(III) устойчивы лишь  $NF_3$  и  $NOF$ . Остальные галиды, а также  $NOCl$  и  $NOBr$ , являются эндосоединениями и поэтому взрывоопасны. Например,  $NI_3$  взрывается при об.у., в то время как трифторид азота разлагается только выше  $600^\circ C$  и гидролизуется лишь при пропускании электрического разряда через смесь его с горячим паром.

Из галидов и оксогалидов наибольшее практическое значение имеют соединения фосфора:  $PCl_5$  и  $POCl_3$ . Они используются в качестве хлорирующих агентов, например:



Обычно из ИПВ синтезируют  $PCl_5$ , а его частичным гидролизом получают  $POCl_3$ . Последний в 10 раз токсичнее фосгена ( $COCl_2$ ) – отравляющего вещества.

## IV ГРУППА p-ЭЛЕМЕНТОВ

Важное химическое свойство углерода – способность его атомов образовывать **прочные** связи между собой.

Г.П. Хомченко

### Общая характеристика

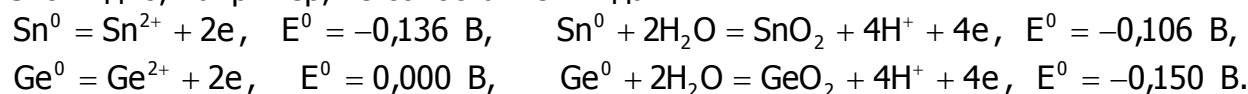
В IVA подгруппе находятся C, Si, Ge, Sn и Pb. Углерод относится к **распространенным** Э (0,19%), а кремний (16,7%) занимает **второе** место после кислорода. Германия и его аналогов значительно меньше (примерно по  $10^{-4}\%$ ).

Элементы данной группы, имея электронную конфигурацию  $s^2p^2$ , представляют собой т.н. границу Цинтля в Периодической таблице, т.к. расположены между **электронодефицитными** и **электроноизбыточными** Э. Первые между собой образуют соединения преимущественно с металлическими связями, вторые – с ковалентными, а друг с другом первые и вторые дают, как правило, **солеподобные** вещества (т.е. с преимущественно ионной связью).

В невозбужденном состоянии р-элементы IV группы за счет двух неспаренных электронов образуют соединения в ст.ок. (+2), а в возбужденном ( $sp^3$ -состоянии) – в ст.ок. (+4) и (–4). Причем энергия, необходимая для перехода из  $s^2p^2$ - в  $sp^3$ -состояние от C к Si и от Ge к Sn из-за роста  $r$  уменьшается, но увеличивается при переходе к Ge (эффект d-сжатия) и к Pb (эффект d- и f-сжатий) – вторичная периодичность.

Однако превращение  $Ge(II) \rightarrow Ge(IV)$  осуществляется легче, чем  $Sn(II) \rightarrow Sn(IV)$ .

Это видно, например, из сопоставления данных:



(Итак, при окислении металлов до  $M^{2+}$  более сильный **восстановитель** – олово, а до  $MO_2$  – германий, ибо  $Ge(IV)$  образует более прочные ХС в оксиде из-за меньшего  $r$  по сравнению с оловом(IV).) Как следствие, от Si к Pb **монотонно** (в отличие от предыдущих групп) увеличивается устойчивость в ст.ок. (+2) и снижается в (+4); а также в (–4), так

что лишь С из элементов данной группы находится в природе в **отрицательно** поляризованном состоянии (в углеводородах). Кроме того, только С встречается на Земле в виде **простого** вещества, а остальные – в составе **сложных** соединений. Причем, если свинец находится в рудах в ст.ок. (+2) (PbS), то другие – в (+4), даже олово (SnO<sub>2</sub>).

Хотя элемент С и назван (в 1797 г.) углеродом, т.е. углерождующим, но основные природные запасы его – это карбонаты (табл. 10): известняк, мрамор, ракушечник и т.п.

Кремний представлен на Земле кислородными соединениями, которые составляют 58,3% литосферы. Это **кремнеземы** (песок, кварц, а также топаз, аметист и др.), **силикаты** (асбест – с волокнистой структурой, слюда – со слоистой, полевошпатовая – с координационной решеткой и т.п.), **алюмосиликаты** (от глины и цеолитов до кианита и бирюзы). Часто встречаются спрессованные природой **агломераты** алюмосиликатов с песком и слюдой. К ним относятся, например, граниты и сиениты (из последних сложены знаменитые скалы «Красноярские столбы»).

Германий является рассеянным элементом, сопутствует силикатам, сульфидам (в форме GeS<sub>2</sub>) и некоторым сортам угля, поэтому извлекают его (в виде GeO<sub>2</sub>) из отходов производств, перерабатывающих указанное сырье.

Восстанавливают кремний и его аналоги из оксидов иногда водородом (Ge), но чаще углем. При этом образуются продукты невысокой, т.н. **технической** чистоты, например, в техническом кремнии примеси составляют 2 – 5%. Особо чистый Si получают электролизом раствора SiF<sub>4</sub> в органическом растворителе, а также разложением SiH<sub>4</sub> или SiI<sub>4</sub> с последующей очисткой методом зонной плавки. Кремний особой чистоты используется как полупроводник ( $\Delta E = 1,12$  эВ), в частности, в солнечных батареях.

**Таблица 10.** Углерод в природе

Форма нахождения	Запасы, млрд. т
Растительный и животный мир	700
Углекислый газ	3030
Нефть	5 400
Торф	1 200
Бурый уголь	2 100
Каменный уголь	3 200
Антрацит	500
Карбонаты	57 600

### Простые вещества

**Структура и физические свойства.** Углерод (как и водород) имеет **свои особенности**, резко отличающие его от других элементов:

1). Только у атомов С (и Н) **совпадает** число **e** и АО на валентном уровне, поэтому а) атомы углерода в  $sp^3$ -состоянии **не имеют НЭП** (в отличие от элементов, расположенных **правее** С в таблице Менделеева) и значит, в соединениях не испытывают **межэлектронного** отталкивания (которое делает ХС менее прочными),

б) на валентном уровне углерода **нет дефицита e**, который ослабляет ХС в случае Э, находящихся в таблице **левее** С (к тому же, у них меньше Z и больше r).

Как следствие указанного в пунктах «а» и «б» и того, что у С **минимальный** атомный радиус в своей подгруппе,  $\sigma$ -связь С – С **наиболее прочная** (после Н–Н).

2). Атомы углерода (из-за среднего значения ЭО) образуют **ковалентные ХС**, в том числе, и **между** собой, формируя гомоцепи.

3). Для С (в отличие от N) из-за **большого** r атома энергия  $\pi$ -перекрывания (253 кДж/моль) **меньше**, чем  $\sigma$ -ХС (374 кДж/моль), поэтому атом С более склонен к образованию **четырёх**  $\sigma$ -перекрываний, чем к формированию **кратных** связей.

Указанные факторы обеспечивают **особую устойчивость гомоядерных** (часто очень сложных) соединений углерода с **4-кратной** координацией его атомов. Это алканы и их производные, а также простое вещество **алмаз – самый твердый** материал из известных (что отражено в его названии, означающем по-арабски – твердейший). Благодаря особой **твердости** алмазов (которая по шкале Мооса, как **максимальная**, принята за 10), очень эффективно использование их в промышленности [28].

Однако алмаз, содержащий лишь **ординарные** связи при  $sp^3$ -гибридизации орбиталей С, термодинамически менее стабилен, чем графит и карбин, имеющие **кратные** связи при  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации орбиталей С соответственно<sup>1</sup>. Причем из них более устойчив (имеет минимальную теплоту сгорания) карбин, обладающий цепочечной структурой, в которой **каждый** атом С образует 2  $\sigma$ -связи и 2  $\pi$ -перекрытия [28].

Карбин вначале был получен искусственно (в 1968 г. нашими учеными) – окислительной конденсацией ацетилена, но позже обнаружен и в природе. В компактной форме карбин белого цвета, а в виде порошка – черный; является полупроводником ( $\Delta E = 1$  эВ), в то время как алмаз – диэлектрик ( $\Delta E = 5,7$  эВ).

Графит, имеющий **слоистую** структуру ( $sp^2$ -гибридизация) [28], проводит ток **только** в направлении слоев (анизотропия свойства), поскольку **общее**  $\pi(p-p)$ -перекрытие  $p_z$ -АО атомов С каждого слоя обеспечивает **делокализацию** электронов именно **вдоль** слоя. Делокализация **e** определяет также серый цвет и металлический блеск графита. Благодаря слоистой структуре, он используется как антифрикционный материал (в подшипниках) и как пишущий – для изготовления карандашей.

Такие вещества, как кокс, уголь, сажа и т.п., – являются, в основном, **аморфными** разновидностями графита. То есть имеют **неупорядоченно-слоистую** структуру, поэтому анизотропией свойств не обладают и, например, угольные стержни, как токопроводящие **по всем** направлениям, используются в качестве электродов.

Сравнительно недавно открытые модификации С: трубчатый углерод, фуллерены (состоящие из сферических молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) и т.п.<sup>2</sup>, – тоже построены из 6-членных циклов (как и слои графита!), а также 5-членных, причем гибридизация орбиталей атомов С – средняя между  $sp^2$ - и  $sp^3$ -, но ближе к  $sp^2$ , например, у фуллерена –  $sp^{2,3}$ . А в **циклических** молекулах  $C_{18}$  (циклоуглерода) гибридизация орбиталей С является промежуточной между  $sp$ - и  $sp^2$ -, но ближе к  $sp$  (как в карбине!).

Подчеркнем, что при образовании простого вещества С в ходе большинства химических процессов наиболее предпочтительной оказывается **структура графита** (в силу кинетических особенностей ее формирования). А для перевода графита в алмаз нужны сильный нагрев и **сверхвысокое давление** (чтобы сблизить слои графита для перехода  $sp^2$ -гибридизации в  $sp^3$ ) или другие особые условия<sup>3</sup>.

В настоящее время объем производства **искусственных** алмазов сопоставим с добычей **естественных**, но природные **ювелирные** образцы (т.е. достаточно крупные и чистые, чтобы их использовать в качестве украшений) гораздо дешевле.

**Структура и физические свойства простых веществ аналогов углерода.**  
**Применение.** Поскольку  $\pi(p-p)$ -перекрытие не эффективно для атомов кремния, тем

<sup>1</sup> Отметим, что  $sp$ - и  $sp^2$ -гибридизации имеют место и в неопределенных органических соединениях углерода – алкенах, алкинах и в их производных.

<sup>2</sup> Получены углеродные соединения, в которых «горошины» фуллерена вложены в «стручки» нанотрубок, а также синтезированы трубки, вложенные друг в друга.

<sup>3</sup> Например, при эпитаксиальном (поверхностном) осаждении пары углерода, образующиеся при разряде между графитовыми стержнями, направляют на подложку, охлаждаемую жидким азотом, на которой вырастают достаточно крупные, годные для технических целей кристаллы (в условиях термической нестабильности скорость роста алмаза больше, чем графита). Аналогично покрывают алмазной пленкой режущую поверхность инструментов, резко увеличивая их прочность.

более для аналогов последнего (?), то графитоподобная модификация Si неустойчива, а в случае остальных – не получена.

Алмазоподобная структура характерна для кремния и германия, а для олова стабильна лишь ниже  $13,2^{\circ}\text{C}$ . Это  $\alpha$ -модификация (т.н. «серое олово», обладающее полупроводниковыми свойствами), которая при нагревании переходит в металлическую  $\beta$ -модификацию – «белое олово» с октаэдрической координацией атомов.

Свинец при любых условиях ниже т.пл. имеет металлическую кристаллическую решетку (к.ч.=12). Из него (как тяжелого металла с плотной решеткой) делают щиты от жесткого излучения. Однако, несмотря на максимально плотную упаковку решетки свинца, проводимость его заметно ниже ( $\lambda = 5$ ), чем у Sn ( $\lambda = 8$ ), – эффект f-сжатия (?). Из-за этого эффекта и значение  $I_1$  (7,42 эВ) у Pb, несмотря на большую величину атомного радиуса, выше, чем у Sn (7,34 эВ).

Олово является (по выражению Ферсмана) «металлом консервной банки» и, кроме того, используется (как и свинец) для приготовления сплавов: золотоподобной бронзы (Sn с Cu), **мягких** припоев (Sn с Pb, Bi Cd), а также **твердого** типографского сплава, в котором 15% Sn, 60% Pb и сурьма. Хотя само олово пластично настолько, что прокатывается в фольгу, и свинец – мягок (легко режется ножом), но при сплавлении этих М твердость (сопротивление материала сдвигу под давлением) резко повышается, т.к. различие в размерах атомов препятствует образованию плоскостей скольжения.

На основании указанных выше характеристик р-элементов IV группы и структуры их простых веществ можно объяснить закономерности в изменении значений их электропроводности, твердости и т.пл. в подгруппе, которые приводятся в литературе [2].

**Химические свойства.** Окислительная способность простых веществ р-элементов IV группы слабо выражена даже у графита, но активными металлами можно восстановить и свинец (продукты, например,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_7$ ). С водородом реагирует лишь графит, причем в жестких условиях: в частности, реакция образования метана идет при высокой температуре и в присутствии катализатора (Ni) [28].

Напротив, **восстановительные** свойства более характерны для простых веществ данной группы и усиливаются к Pb. Так, графит окисляется на воздухе при  $t > 700^{\circ}\text{C}$ , кремний – выше  $600^{\circ}\text{C}$ , олово – при  $232^{\circ}\text{C}$ <sup>1</sup>, а свинец при об.у. покрывается оксидной пленкой  $\text{PbO}$  (в случае остальных продуктом является  $\text{ЭO}_2$ ).

Окисление серой и хлором идет при нагревании, фтором при об.у. (кроме олова), и тоже до ст.ок. (+4), лишь свинец – до (+2). С **водой** простые вещества при об.у. не взаимодействуют<sup>2</sup>, но реагируют (исключая графит) со **щелочью** (в случае Ge добавляют еще  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) с образованием солей:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ .

Отношение к **кислотам** отличается в данной группе большим разнообразием [8]. Так, графит и германий растворяются лишь в **кислотах-окислителях** (переходя соответственно в  $\text{CO}_2$  и в малорастворимый  $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). На более инертный кремний не действует даже конц.  $\text{HNO}_3$ , а только смесь ее с HF (благодаря выделению газа  $\text{SiF}_4$ ).

Взаимодействие с кислотами Sn и Pb определяется их положением в ряду напряжений (левее водорода), но в случае Pb процессы осложняются формированием пленки малорастворимых продуктов [8]. Причем во всех случаях свинец окисляется до ст.ок. (+2), а олово(II) образуется только при действии **разбавленных** кислот, а также конц. HCl; действие же кислот-окислителей дает осадок состава:  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Жесть для защиты ее от коррозии часто покрывают оловом, поскольку оно при об.у. очень устойчиво к  $\text{O}_2$  не только воздуха, но и к растворенному в воде, из-за плотной пассивирующей пленки на поверхности Sn.

<sup>2</sup> С водой Sn и Pb реагировать не должны ( $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41$  эВ), но с поверхности свинца вода постепенно снимает оксидную пленку и этим способствует его дальнейшему окислению кислородом.

Уже отмечалось, что химические свойства вещества зависят от его модификации, однако у графита и алмаза различны не только активность (например, алмаз окисляется кислородом воздуха при температуре на  $200^{\circ}$  выше, чем графит), но и способность давать те или иные соединения.

Так, при действии **избытка** реагентов:  $F_2$ , ЩМ или кислородосодержащего окислителя, – и графит, и алмаз образуют **одинаковые** продукты ( $CF_4$ ,  $M_4C$  и  $CO_2$  соответственно). Однако при **недостатке** указанных веществ лишь графит способен формировать **промежуточные** соединения (в которых сохраняются его слои).

Например, монофторид  $CF$  (белого цвета) получается при недостатке  $F_2$  как результат перехода  $\pi$ -связей графита в  $\sigma$ -связи  $C-F$  с возникновением  $sp^3$ -гибридизации орбиталей углерода. При этом теряется проводимость, слои «гофрируются», но **антифрикционные** свойства сохраняются. Однако они исчезают при действии **недостатка** ЩМ (например, калия), когда графит переходит в графитиды  $MC_n$  (где  $n > 4$ ), т.к. в них слои (макроанионы) прочно связаны между собой катионами  $M^+$ .

Зато графитиды проводят ток лучше, чем графит и выглядят как бронза (поскольку делокализованная вдоль слоев электронная плотность графита пополняется электронами ЩМ). К тому же, они очень активны: на воздухе самовоспламеняются, а при действии воды взрываются (продукты  $MOH$ ,  $H_2$  и графит). Графитиды d-металлов более устойчивы. На базе их созданы катализаторы превращения графита в алмаз.

При неполном окислении графита, например, кислородосодержащими веществами в его слоях образуются группы:  $C=O$ ,  $C-OH$ ,  $C-O-C$  и др., т.е. получают оксиды и гидроксиды графита (например, состава:  $C_{11}O_4$ ).

Кроме того, при действии разбавленных кислот, а также растворов щелочей, солей и т.п. формируются соединения **включения**, в которых эти вещества располагаются между слоями графита. При образовании соединений такого типа с  $SbF_5$  или  $AsF_5$  получают т.н. **синтетические металлы** с проводимостью выше, чем у меди. Ибо вещества  $ЭF_5$ , расположенные между слоями графита, состоят из ионов  $ЭF_4^+$  и  $ЭF_6^-$ , которые обеспечивают **эстафетный** (а потому быстрый!) механизм передачи электронов.

Отметим, что фуллерены, которые можно считать (если учитывать тип гибридизации орбиталей углерода) своеобразной разновидностью графита, тоже способны формировать соединения без разрушения их структуры:  $C_{60}F_6$ ,  $C_{60}F_{60}$ ,  $C_{60}H_{60}$ ,  $M_6^I C_{60}$  и т.п. А также  $C_{60}M$ , в которых атом металла ( $K$ ,  $Cs$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $La$ ,  $U$ ) находится внутри сферы, куда он попадает в ходе синтеза данных веществ<sup>1</sup>.

## Соединения с водородом

**Метан** получается при разложении органических веществ без доступа  $O_2^2$ , поэтому он является составной частью (60-90%) природных газов (рудничных, болотных и др.), а также коксового. Будучи экзосоединением  $CH_4$  образуется из ИПВ в отличие от аналогов  $ЭH_4$ , которые получают косвенно, например, действием  $HCl$  на соединения  $Э$  с  $M$ .

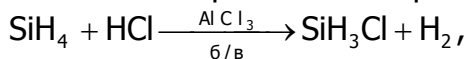
Неполярность и слабая поляризуемость молекул метана является причиной **малой растворимости** его в воде, а также **низких** т.пл. и т.кип. Их значения к плюмбану возрастают, причем **монотонно**, в отличие от того, что наблюдалось в V-VII группах (?).

Вследствие снижения устойчивости  $ЭH_4$  в подгруппе ( $CH_4$  разлагается выше  $800^{\circ}C$ , а  $PbH_4$  – при н.у.) увеличивается их химическая активность. Так, при об.у. метан

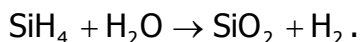
<sup>1</sup> Синтезы такого рода соединений с размерами частиц от 10 до 100 нанометров – это нанотехнологии.

<sup>2</sup> Перспективно синтезировать метан анаэробной переработкой отходов животноводства, тем более, что при этом исчезает неприятный запах, гибнут микробы, и навоз становится безвредным удобрением для полей.

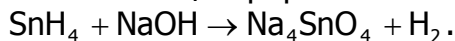
**инертен** (из-за координационной насыщенности С) и потому не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами. А силан из-за меньшей прочности связи Si–H и отрицательной поляризации водорода взаимодействует с HCl:



а также (в отличие от GeH<sub>4</sub>) с водой (но медленно):



Быстрее гидролиз идет в присутствии щелочи (даже следов), в то же время станнан реагирует лишь с концентрированным ее раствором или при сплавлении:



Немонотонное изменение активности вызвано особой прочностью ХС кремния (как и других элементов 3-го периода) с O (а также с F) из-за эффективного π(p-d)-перекрывания.

Водородные соединения с гомоцепями состава Э<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, где n > 1, **особенно устойчивы** для углерода, поэтому n может принимать очень большие значения! Для остальных же элементов данной группы полимеры **гораздо менее** стабильны. Как следствие, для кремния n ≤ 6, для германия n ≤ 4, а для олова известен лишь дистаннан. Причем полисоединения более реакционноспособны, чем мономеры. Так, дисилан воспламеняется при комнатной температуре, а силан – при 140<sup>0</sup>С.

Подчеркнем, что с O<sub>2</sub> все гидриды данной группы реагируют с большим экзоэффектом (CH<sub>4</sub> – калорийное топливо!) и образуют с ним взрывоопасные смеси (этим объясняются взрывы в шахтах, где накапливаются природные газы).

Отметим, что из-за неэффективности π(p-p)-перекрывания аналоги углерода (в отличие от него самого) не образуют гомоядерных полимеров с **кратными** связями.

### Соединения с металлами

В соединениях p-элементов IV группы с металлами (в соответствии с значением разности ЭО компонентов) тип связи может меняться **от ионно-ковалентного** (в карбидах активных М (т.н. к соленидах, что значит солеподобные), которые ведут себя как диэлектрики) **до металлического** (в плюмбидах, являющихся проводниками и относящихся к интерметаллидам). А силициды и германиды (с **промежуточным** типом связи) являются металлидами (т.е. металлоподобными) и обладают полупроводниковыми свойствами (к ним относят и карбиды d-элементов).

Состав соленидов обычно стехиометричен (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Be<sub>2</sub>C); они легко гидролизуются (с образованием метана и соответствующего гидроксида). Напротив, металлиды чаще имеют переменный состав, причем химически они более устойчивы, и тем **устойчивее**, чем **меньше** содержание в них металла. Так, Mn<sub>3</sub>C **подвергается** гидролизу (продукты: Mn(OH)<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>), а W<sub>2</sub>C и TiC – нет.

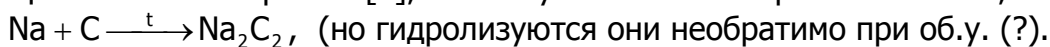
Другой пример: Mo<sub>3</sub>Si растворяется в HF и в «царской водке», а MoSi<sub>2</sub> лишь в смеси HF и HNO<sub>3</sub>, а также в щелочах. К тому же, дисилицид молибдена выдерживает нагрев в агрессивной среде до 1700<sup>0</sup>С, поэтому из него делают нагреватели электропечей.

Металлиды, как правило, более тугоплавки, чем исходные вещества. Например, т.пл. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> равна 2120<sup>0</sup>С, в то время как у Ti и Si – 1670 и 1420<sup>0</sup>С, соответственно. А сплав 20% HfC с 80% TaC имеет рекордно высокую т.пл. (4400<sup>0</sup>С).

Из карбидов практическое значение имеет В<sub>4</sub>С (который настолько тверд, что его порошком шлифуют алмазы) и SiC (карборунд), обладающий алмазоподобной структурой.

Карборунд получают из смеси песка и кокса при 2200<sup>0</sup>С. По твердости (~9,8) он немного уступает алмазу, но превосходит его по термостойкости<sup>1</sup>, поэтому используется как абразивный (от лат. слова, означающего «сдираю») и огнеупорный материал, а также в качестве полупроводника.

Персоединения с металлами в случае Si неустойчивы и мало изучены, а перкарбиды ЩМ и ЩЗМ настолько прочны [8], что могут быть синтезированы из ИПВ, например:



### Кислородосодержащие соединения

**Состав, структура и физические свойства оксидов.** Для всех р-элементов IV группы достаточно устойчивы бинарные соединения с кислородом в ст.ок. (+2) и (+4). Для свинца, кроме оксидов состава PbO (желт. цвета) и PbO<sub>2</sub> (коричн.), получены вещества Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (оранж. цвета) и т.н. сурик Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (красн.)<sup>2</sup> [8].

Подчеркнем, что хотя молекулы CO<sub>2</sub> неполярны, а CO – полярны (μ = 0,12 D), но из-за меньшей атомности кипит CO гораздо ниже (–191<sup>0</sup>С), чем возгоняется CO<sub>2</sub> (–78<sup>0</sup>С). И растворяется в воде хуже (в 1 V H<sub>2</sub>O – 1 V CO<sub>2</sub> (при 15<sup>0</sup>С и 1 атм) и всего лишь 0,03 V CO), поскольку CO, в отличие от CO<sub>2</sub>, **химически** с H<sub>2</sub>O при об.у. не реагирует.

Отметим, что, если CO и CO<sub>2</sub> – **газы** ( из-за молекулярности их решетки), то оксиды кремния и его аналогов – **твердые** (причем тугоплавкие) вещества, малорастворимые в воде, что объясняется их **полимерным** строением. Так, соединения состава ЭО имеют слоистую решетку, а ЭО<sub>2</sub> – координационную [2], причем с прочными ковалентными связями, устойчивыми к гетеролитическому разрыву (под действием воды).

Координационная решетка SiO<sub>2</sub> построена из тетраэдров (SiO<sub>4</sub>), расположенных **упорядоченно** (кварц) или **неупорядоченно** (кварцевое стекло). А под давлением ~120 000 атм и t=1300<sup>0</sup>С кварц переходит в **стишовит**, в котором к.ч.(Si)=6. Для аналогов кремния характерна лишь 6-кратная координация в решетке [2]. Только в случае германия получены **высокотемпературные** модификации, подобные кварцу и кварцевому стеклу, но при **об.у** они термодинамически неустойчивы.

**Синтез оксидов.** Получить оксиды состава ЭО<sub>2</sub> можно из ИПВ. Исключение составляет свинец, который при этом образует оксид PbO или P<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от температуры [8], а PbO<sub>2</sub> можно синтезировать действием на соединения свинца(II) **очень сильных** окислителей: Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Co(III) и т.п., имеющих E<sup>0</sup> > 1,8 В.

Углерод при недостатке O<sub>2</sub> тоже окисляется до (+2), т.е. получается CO. Поэтому во время работы двигателя на С-содержащем топливе в закрытом помещении люди часто «угорают» [8]; как и при неправильной эксплуатации печей, ибо CO образуется и при взаимодействии CO<sub>2</sub> с раскаленным углем. Синтезируют CO обычно дегидратацией муравьиной кислоты. Низшие оксиды германия и олова тоже можно получить обезвоживанием гидроксидов, а SiO – прокаливанием SiO<sub>2</sub> при t > 1200<sup>0</sup>С (?).

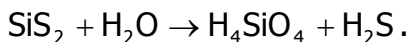
**Получение гидроксидов.** Синтез гидроксидов действием воды на оксиды возможен лишь в случае CO (но только при высоком р и низкой Т) и CO<sub>2</sub> (при об.у., однако в водном растворе лишь часть CO<sub>2</sub> присутствует в виде H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [8]).

Ортокремниевую кислоту можно получить гидролизом:

<sup>1</sup> Алмаз выше 1200<sup>0</sup>С (без доступа воздуха) переходит в графит, а SiC лишь плавится при 2830<sup>0</sup>С.

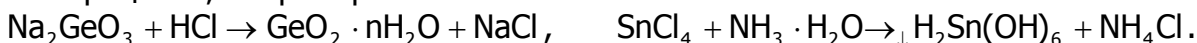
<sup>2</sup> Благодаря окрашенности оксиды свинца используют для приготовления красок. Кстати, раньше основой красок были свинцовые белила (PbOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, поэтому старинные картины темнеют под действием H<sub>2</sub>S (примесь в воздухе) из-за образования черного PbS. Реакция его окисления до белого PbSO<sub>4</sub> с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> лежит в основе процесса реставрации картин.





Свежесинтезированная кислота растворима в воде, но затем происходит внутримолекулярная дегидратация<sup>1</sup> с образованием  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . А поскольку к.ч.(Si) в этой молекуле равно 3 (т.е. меньше 4, характерного для атома кремния), то далее идут процессы оляции и оксоляции (см. главу «Халькогены» и [8]). То есть происходит полимеризация, благодаря формированию прочных связей Si – O – Si (стабилизированных  $\pi(p-d)$ -перекрыванием!). Затем полимеры, укрупняясь, дают частицы твердой фазы, образуя коллоидный раствор (золь). Золь застудневает в гель или выпадает в осадок  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где  $n \approx 300$ ). После его высушивания при об.у. получается силикагель (примерного состава:  $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), а при  $t > 150^\circ\text{C}$  – ксерогель (т.е. сухой гель  $\text{SiO}_2$ ). Причем, по мере обезвоживания продукта его реакционная способность снижается.

Для получения остальных гидроксидов элементов данной группы тоже используют обменные процессы, например:



В последней реакции образуется осадок т.н.  $\alpha$ -оловянной кислоты, которая сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. Но при стоянии эта кислота вследствие процессов оляции и оксоляции обезвоживается и переходит в  $\beta$ -оловянную кислоту  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которая, как и  $\text{SnO}_2$ , не реагирует ни с HCl, ни с NaOH. Переводят их в раствор лишь длительным кипячением с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) или после сплавления со щелочью.

Снижение активности малорастворимых гидроксидов:  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и т.п., – по мере их обезвоживания объясняется следующим. В начале процесса формирования гидроксомостика связь O с «чужим» атомом элемента, образующаяся по **донорно-акцепторному** механизму, менее прочна, чем связь со «своим» Э, сформированная по **обменному** типу. Из-за последующего выравнивания связей в гидроксомостике **ослабляется** связь O и со «своим» элементом. А в оксомостике **обе** связи Э–O образованы по **обменному** механизму и, к тому же, более **упрочнены**  $\pi(p-d)$ -перекрыванием, чем в гидроксомостиках (?). При обезвоживании же гидроксомостики переходят в оксо-, т.е. структура упрочняется, и активность падает.

**Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов.** Все гидроксиды элементов в ст.ок. (+4), и тем более в ст.ок. (+2), – **слабые** кислоты, причем их кислотность от C к Pb снижается настолько, что  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  диссоциирует преимущественно по **основному** типу и легко взаимодействует с кислотами<sup>2</sup>. В то же время, соединения углерода, являясь **кислотными**, реагируют лишь со щелочами.

Подчеркнем, что в соответствии с теорией Льюиса [27] CO (в отличие от  $\text{CO}_2$ ) **за счет НЭП атома углерода** проявляет свойства **основания** по отношению к ряду d-металлов, образуя с ними т.н. карбонильные комплексы (см. раздел «d-Элементы»).

Поведение диоксидов аналогов C определяется не только кислотно-основными свойствами, но и особенностями их **структуры**, а также **характером** продуктов взаимодействия с другими веществами. Так, диоксид кремния (со структурой кварца), является преимущественно **кислотным** (при сплавлении с CaO дает  $\text{CaSiO}_3$ ). Однако реагирует и с кислотой, но только с плавиковой, благодаря **летучести** тетрафторида кремния. Но даже конц. HF не действует на **стишовит**.

Диоксид  $\text{GeO}_2$  со структурой **кварца** менее инертен, чем  $\text{SiO}_2$ : взаимодействует с **растворами** щелочей (но при нагревании), а также с конц. HCl с образованием  $\text{GeCl}_4$ .

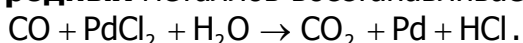
<sup>1</sup> При внутримолекулярной дегидратации из двух OH-групп, связанных с одним центральным атомом, образуется одна оксочастица ( $>M=O$ ).

<sup>2</sup> Хотя и при действии щелочи растворяется, образуя  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ .

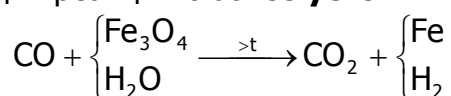
Однако модификация  $\text{GeO}_2$ , подобная стишовиту, **нерастворима** в кислотах, в отличие от **более основного**  $\text{SnO}_2$ , имеющего ту же структуру.

В отличие от диоксида олова, реагирующего с кислотой и щелочью в очень жестких условиях (см. выше), менее инертный и **более оснóвный**  $\text{PbO}_2$  легко растворяется в конц.  $\text{HCl}$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  **без нагревания**. Кроме того, проявляя **кислотность**, диоксид свинца взаимодействует при об.у. со щелочью (продукт  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ).

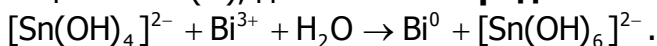
**Редокс-свойства.** Энергия связи в молекуле  $\text{CO}$  (1069 кДж/моль) из-за ее **полярности** выше, чем в изоэлектронной частице  $\text{N}_2$  (940 кДж/моль); но благодаря именно **полярности** молекул кинетическая активность оксида углерода (II) выше, чем азота (?). Так, в отличие от  $\text{N}_2$ , даже при сравнительно небольшом нагревании  $\text{CO}$  окисляется кислородом до  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H = -284$  кДж/моль), хлором до фосгена, а соединения **благородных** металлов восстанавливает **при об.у.:**



Хотя для реакции с более **устойчивыми** веществами необходима **высокая** температура:



Соединения  $\text{Ge}(\text{II})$  и  $\text{Sn}(\text{II})$  как восстановители сильнее, чем  $\text{CO}$ . Так, используя вещества, содержащие олова(II), даже **неблагородные**  $\text{M}$  получают при об.у., например:

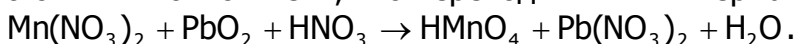


Особенно легко отдает **e** германий(II)<sup>2</sup>, т.к. связь  $\text{Ge}(\text{IV})$  с другими Э очень прочна (из-за d-сжатия), но при переходе к  $\text{Pb}(\text{II})$  **восстановительная** способность резко падает (?).

**Окислительные** свойства оксиды элементов IV группы в ст.ок. и (+2), и (+4), кроме соединений  $\text{Pb}(\text{IV})$ , проявляют **слабо**. Реагируют лишь с сильными восстановителями:  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ , или активными металлами, например:

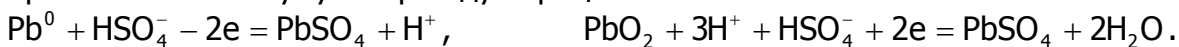


Напротив сурик, содержащий  $\text{Pb}(\text{IV})$ , очень активен, его вводят в состав спичек для **окисления** серы (находится в головке) и фосфора (в намазке). А диоксид свинца настолько сильный окислитель, что переводит  $\text{Mn}^{2+}$  в перманганат-анион:



На окисляющей способности  $\text{PbO}_2$  основана работа **свинцового аккумулятора**. В нем катодами служат пластины с оксидом  $\text{Pb}(\text{IV})$ , а анодами – пластины с губчатым свинцом.

В ходе работы этого аккумулятора идут процессы:



При этом массовая доля серной кислоты в электролите снижается (от 40 до 30%). В ходе зарядки аккумулятора (от внешнего источника тока) осуществляются обратные полуреакции, и состав электролита тоже восстанавливается.

Подчеркнем, что загрязнение окружающей среды как результат выбрасывания в природу отработавших свинцовых аккумуляторов (как и других изделий из свинца) – это экологическая нечистоплотность, отравление будущего, т.к.  $\text{Pb}$  по токсичности немногим уступает ртути и тоже обладает способностью накапливаться в организме.

<sup>1</sup> Получающиеся при этом продукты:  $\text{PbCl}_4$  и  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , – **неустойчивы** и при об.у. переходят в  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbSO}_4$  с образованием соответственно  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$ .

<sup>2</sup> Благодаря свойству германия (II) легко отдавать электроны, его соединения улучшают состав крови, заживляют раны, повышают устойчивость к радиации, снижают заболеваемость раком и являются безвредным обезболивающим средством.

## Углекислый газ. Использование и проблемы

Хотя я верю в будущее атомной энергии и убежден в важности этого изобретения, однако я считаю, что настоящий переворот в энергетике наступит только тогда, когда мы сможем осуществить массовый синтез молекул, аналогичных хлорофиллу...

Ф. Жолио-Кюри

Углекислый газ получают в промышленности термическим разложением известняка. При этом одновременно образуется очень ценный продукт – CaO (второе место по использованию в производственной химии после серной кислоты).

Достаточно широко применяют и CO<sub>2</sub>: при синтезе соды, в качестве инертной среды, для организации безопасных взрывов и тушения пожаров, в производстве газированных напитков; при хранении овощей и как газовое удобрение для теплиц. А в виде «сухого» льда – для охлаждения продуктов, для рассеивания тумана и т.д.

В последнее время внимание исследователей привлекает использование CO<sub>2</sub>, находящегося в **сверхкритическом** состоянии для быстрого осуществления процессов с минимальными затратами и без отходов. Например, используют CO<sub>2</sub> (в указанном состоянии) при осуществлении **безотходного** каталитического его гидрирования с образованием HCOOH, а также для проведения очень эффективной экстракции (в частности, при извлечении кофе из **неразмолотых** кофейных зерен).

Однако, с другой стороны, углекислый газ создает проблемы, ибо, как считает ряд ученых, из-за слишком интенсивного сжигания C-содержащего топлива<sup>1</sup> в последние десятилетия концентрация CO<sub>2</sub> в атмосфере повышается, что приводит к «парниковому» эффекту. Его последствиями могут быть не только утрата части суши и учащение стихийных бедствий, но даже изменение суточного вращения Земли!!! Поэтому перед учеными стоит задача связывания диоксида углерода, причем желательнее в ценные органические вещества подобно тому, как это делают растения. (В частности, идут работы над созданием катализаторов, аналогичных хлорофиллу.)

## Силикатное стекло

Стекло – материал старый, но **перспективный**. Корнями стекло уходит в V тысячелетие до н.э. Но все, что мы знаем о нем и возможностях его применения, слишком мало по сравнению с тем, что предстоит узнать. В будущем стекло станет **универсальным** материалом.

З. Поллер

В общем случае стеклом называют материал, получающийся при остывании расплава в виде **аморфного**, обычно прозрачного тела, которое не имеет определенной т.пл., а характеризуется температурным интервалом **постепенного перехода** твердого состояния в жидкое (и наоборот).

**Силикатные** стекла представляют собой твердые растворы на основе SiO<sub>2</sub>. И сам диоксид кремния в аморфном состоянии является стеклом (кварцевым). Оно пропускает УФ-лучи, поэтому используется в кварцевых лампах, из него делают также прочную и термостойкую посуду. Однако кварцевое стекло слишком тугоплавко (>1500<sup>0</sup>C), что создает трудности при изготовлении из него изделий. А простое стекло (его примерный состав: Na<sub>2</sub>O · CaO · 6SiO<sub>2</sub>), полученное сплавлением песка, соды и известняка, размягчается уже при 300<sup>0</sup>C, но оно хрупко; чтобы повысить его механическую,

---

<sup>1</sup> Другие ученые предполагают, что именно потепление климата на Земле вызывает снижение растворимости CO<sub>2</sub> в воде океанов и других водоемов, и потому растет содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере.

термическую и химическую стойкость, заменяют соду на поташ ( $K_2CO_3$ ) и добавляют  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  – так получают стекло пирекс – идет на изготовление химической посуды.

Для **обесцвечивания** стекла, т.е. окисления примеси FeS, которая придает ему некрасивый зеленый цвет, в расплав добавляют оксид  $MnO_2$  (именно наличие Fe в стекле делает его непрозрачным для УФ-лучей). Введение оксидов Ni, Co или Cr в расплав стекла окрашивает его соответственно в красный, синий или изумрудно-зеленый цвет; добавки PbO или  $GeO_2$  увеличивают коэффициент преломления стекла – так получают хрусталь; а примесь Au или Se делает стекло рубиновым. Управляемой **кристаллизацией** расплава синтезируют стекло ситалл<sup>1</sup>, по прочности приближающееся к чугуну, которое используют как сравнительно дешевый заменитель металлов, керамики, бетона, дерева (в промышленности, строительстве и быту).

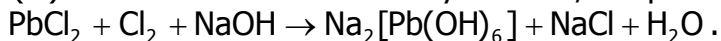
Сплавлением песка с содой (или поташом) получают т.н. растворимые стекла  $M_2SiO_3$ . Они представляют собой смесь силикатов (разной степени полимеризации) Na (или K). Их концентрированные водные растворы (жидкое стекло<sup>2</sup>) применяют в качестве т.н. силикатного клея; для смазывания спилов деревьев после обрезки; для пропитки тканей, древесины и др. (с целью повышения их прочности и огнестойкости).

На основе оксида кремния синтезированы также силиконы (т.е. полиорганосилоксаны) – полимеры состава  $(Si(R)_2-O)_n$ , где R – органический радикал, связанный с атомом кремния ковалентной связью. Они термостойки до  $600^{\circ}C$  и в зависимости от типа R могут быть смолами, каучуками или маслами. Силиконовые материалы, как легко дезактивируемые, применяют при проведении ремонтных работ в радиоактивной зоне. (В частности, использовались на Чернобыльской АЭС после аварии.)

## Галиды

**Устойчивость.** Стабильность галидов р-элементов IV группы от фторидов к иодидам закономерно снижается (например,  $CBr_4$ , тем более  $CI_4$  – эндотермичны, в отличие от  $CCl_4$ ). А изменение их активности при переходе от углерода к свинцу определяется, в основном, устойчивостью элемента в той или иной ст.ок.

В ст.ок. (+4) наиболее стабильны галиды углерода и кремния, даже  $SiI_4$  является экзосоединением, а для свинца устойчив лишь  $PbF_4$ . И наоборот: в ст.ок. (+2) C и Si практически не образуют галидов (нестойкий  $SiCl_2$  получен в тлеющем разряде), а в случае свинца(II) даже иодид (химическое золото) устойчив. Окислить же соединения свинца(II) можно лишь в **жестких** условиях, например, хлором в **щелочной** среде (?):



В то же время  $GeCl_2$  очень **сильный** восстановитель – легко реагирует с кислородом воздуха. А хлорид олова(II) занимает **промежуточное** положение (медленно окисляется на воздухе), поэтому широко используется на практике в качестве эффективного восстановителя. Чтобы предотвратить окисление Sn(II) при хранении, в раствор его хлорида помещают гранулы  $Sn^0$ , а для подавления гидролиза добавляют HCl.

**Структура.** В устойчивых галидах состава  $ЭГ_2$  имеет место  $sp^3$ -гибридизация орбиталей элемента, причем тетраэдрическая координация достигается обобществлением атомов галогенов, с образованием **полимеров**. Поэтому данные галиды при об.у. – твердые вещества (т.пл.  $200-400^{\circ}C$ ). Напротив, для большинства галидов  $ЭГ_4$  характерна **молекулярная** кристаллическая решетка, так что температуры их фазовых переходов

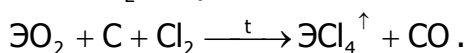
<sup>1</sup> Ситалл имеет равномерную тонкозернистую структуру, спаянную пленками аморфной фазы стекла.

<sup>2</sup> Жидкое стекло можно получить также длительным кипячением  $SiO_2$  в концентрированной щелочи.

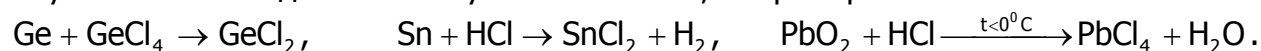
значительно ниже. Как следствие, они при об.у. – газы ( $\text{CF}_4$ ) или жидкости (последние, например, хлориды  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Sn}$  используют в качестве растворителей).

Все иодиды, а также  $\text{CBr}_4$  – твердые вещества, но т.пл. всего  $90\text{--}170^\circ\text{C}$ . В то же время, фториды олова(IV) и свинца(IV) достаточно тугоплавки (т.пл.  $200$  и  $600^\circ\text{C}$ , соответственно), т.к. имеют не молекулярную, а **слоистую** решетку (как результат обобществления атомов фтора<sup>1</sup> при  $sp^3d^2$ -гибридизации орбиталей M).

**Синтез.** Получить галиды в устойчивых ст.ок. можно из ИПВ, но в промышленности для синтеза  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$  используют **хлорную металлургию**. Ее суть: через раскаленную смесь оксида элемента с углем (необходимым для связывания кислорода) пропускают  $\text{Cl}_2$  – при этом галиды, как летучие вещества, отгоняются:



Неустойчивые соединения получают косвенно, например:



**Гидролиз.** Степень гидролиза галидов, как и других аналогичных соединений [9], уменьшается с понижением ст.ок. элемента. Например,  $\text{SnCl}_4$  взаимодействует с водой даже в кислой среде, давая осадок  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{SnCl}_2$  гидролизуется лишь в неподкисленных разбавленных растворах и только до основной соли:  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ .

Снижается степень гидролиза и с повышением основности галида. Так, если  $\text{GeCl}_2$  переходит в оксид даже в **концентрированных** растворах (в отличие от  $\text{SnCl}_2$ ), то  $\text{PbCl}_2$  с водой вообще не взаимодействует.

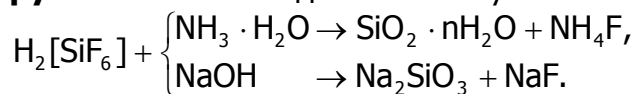
Напротив, галиды  $\text{Si}$  и  $\text{C}$  гидролизуются нацело. Исключение составляют **кинетически** устойчивые  $\text{CF}_4$  и  $\text{CCl}_4$ . Они не реагируют также с кислотами, щелочами и  $\text{O}_2$  воздуха при нагревании. Благодаря этому  $\text{CCl}_4$  применяется как невзрывоопасный растворитель. А смешанные галиды углерода состава  $\text{CCl}_n\text{F}_{4-n}$  (фреоны), которые в об.у. пассивнее  $\text{CO}_2$ , используются в качестве хладагентов в холодильных установках.

**Комплексные соединения.** Для элементов в ст.ок. (+2) комплексные соединения не очень устойчивы и получены только для германия и его аналогов, например:  $\text{H}[\text{GeCl}_3]$  (существуют лишь в концентрированных растворах, а водой разрушаются).

Для олова и свинца синтезированы КС состава:  $\text{H}_2[\text{ЭГ}_4]$ , причем для  $\text{Sn}(\text{II})$  их устойчивость от фторидных КС к иодидным падает, а для  $\text{Pb}(\text{II})$  наоборот растет (?).

С повышением ст.ок. Э, как обычно, увеличивается склонность его к комплексообразованию. Поэтому КС для  $\text{Sn}(\text{IV})$  и  $\text{Pb}(\text{IV})$  общей формулой  $\text{M}_2[\text{ЭГ}_6]$  устойчивее, чем соответствующие КС для  $\text{Э}(\text{II})$ . Особенно стабильны **хлоридные**<sup>2</sup> комплексы олова; например,  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$  не разлагается даже при кипячении.

Германий(IV) образует КС с  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , а кремний(IV) – только с  $\text{F}^-$ . Причем прочность связи  $\text{Si}-\text{F}$  столь высока, что при гидролизе  $\text{SiF}_4$  кроме кремниевой, образуется и растворимая гексафторокремниевая кислота:  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ . Последняя (в отличие от фтороводородной) является, во-первых, **сильной** ( $K_d = 4,2$ ), а во-вторых, **не реагирует** со стеклом. Однако она неустойчива к действию щелочных растворов:



<sup>1</sup> Обобществление, например, в случае  $\text{SnCl}_4$ , атомов хлора не происходит из-за большего радиуса данного галогена и меньшего эффективного заряда на нем (по сравнению со фтором).

<sup>2</sup> Устойчивость хлоридного комплекса олова(IV) можно объяснить стерическим соответствием  $\text{Sn}(\text{IV})$  и  $\text{Cl}^-$ .

На практике применяют соли данной кислоты, в частности,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  – для фторирования воды, в качестве инсектицида, в производстве эмали и др. [8].

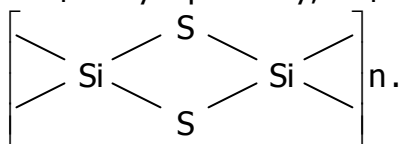
Растворимые фторосиликаты (например, магния и цинка) используют как флюаты, т.е. вещества, которыми покрывают изделия из цемента (памятники, статуи и т.п.), **защищая** их от разрушения под действием атмосферы. Защита состоит в том, что данные соли, гидролизуясь, реагируют с  $\text{CaO}$  на поверхности цемента, образуя мелкодисперсные осадки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которые закупоривают поры цемента и формируют плотную пленку, **непроницаемую** для влаги и других веществ.

## Сульфиды

Сульфиды получены для всех р-элементов IV группы как в ст.ок. (+2), исключая C и Si, так и в ст.ок. (+4), кроме свинца (?). **Устойчивые** сульфиды синтезируют из ИПВ в отсутствие  $\text{O}_2$ : причем нагреванием, например, в парах серы получают  $\text{GeS}$ ,  $\text{SnS}$  и  $\text{CS}_2$ , а при **сплавлении** с серой –  $\text{GeS}_2$  и  $\text{SnS}_2$ . Если сплавлять Sn и S в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то образуется  $\text{SnS}_2$  желтого цвета, с **хорошо окристаллизованной** и **плотной** решеткой, нерастворимый в  $\text{HNO}_3$  (т.н. «сусальное золото»); в то же время  $\text{SnS}_2$ , осажденный сероводородом из водного раствора  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  и имеющий **аморфную** (гораздо менее прочную) структуру, реагирует даже с  $\text{HCl}$  (но с концентрированной).

Дисульфид углерода (сероуглерод), в отличие от остальных сульфидов IV группы, имеет **молекулярную** решетку, поэтому при об.у. является жидкостью (т.кип.= $116^\circ\text{C}$ ). Это позволяет использовать его в качестве растворителя (дешевого, однако ядовитого и взрывоопасного вследствие его эндотермичности:  $\Delta H_f^0 = 63$  кДж/моль).

Остальные сульфиды IV группы – твердые вещества, как и оксиды; но сульфид кремния (шелковистое неорганическое волокно), в отличие от оксида, имеет не координационную решетку, а цепочечную:



Ибо для серы характерно образование **двойных** мостиков, а не **ординарных**. Последнее свойственно кислороду, имеющему **меньший** r, поэтому при образовании мостика из **двух** O сильно отталкивались бы центральные атомы (в частности, Si) друг от друга.

Вследствие волокнистой структуры (менее прочной, чем координационная)  $\text{SiS}_2$  гидролизуется необратимо. В случае Ge, склонного к более высокой координации, гидролиз сульфида обратим, а сульфиды олова и свинца(II) не гидролизуются (?).

Отметим, что **все** сульфиды реагируют с азотной кислотой (?), а **кислотные** (т.е. соединения Э(IV)) растворяются в щелочах и в основных сульфидах с образованием соответственно оксо- и тиосолей:  $\text{Na}_2\text{ЭO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{ЭС}_3$ .

Более **основные**  $\text{GeS}$  и  $\text{SnS}$  взаимодействуют с конц.  $\text{HCl}$ , а также, благодаря проявлению ими восстановительных свойств (в отличие от  $\text{PbS}$ ), – с основными **персульфидами**. При их действии вначале идет окисление Э(II) (но не  $\text{Pb(II)}$ ) до Э(IV), а затем растворение полученного дисульфида:



Причем тиосоли (как и аналогичные соединения мышьяка(III) и сурьмы(III)) легко разрушаются при **подкислении** (с образованием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{ЭС}_2$ ).

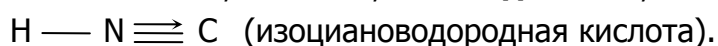
Отметим, что производные тиоугольной кислоты<sup>1</sup>, в частности, ее диамидотиоангидрид (тиомочевина или тиокарбамид)  $CS(NH_2)_2$ , используются в органическом синтезе, как и дихлорангидрид (фосген  $COCl_2$ ) и диамидоангидрид угольной кислоты (мочевина  $CO(NH_2)_2$ ).

### Азотсодержащие соединения p-элементов IV группы

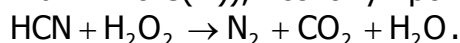
Нитриды косвенно получены для всех p-элементов IV группы, кроме свинца, но практическое значение имеет лишь нитрид кремния  $Si_3N_4$ , он используется в создании коррозионно стойких и тугоплавких сплавов. Синтезируют его из ИПВ при  $1000^\circ C$ .

Из угля и азота при электрическом разряде образуется дициан  $(CN)_2$  (очень токсичный газ), а в присутствии  $H_2$  – цианид водорода HCN (жидкость при об.у.; сильный неорганический яд). Их активность объясняется термодинамической нестойкостью ( $\Delta G_f^0$  равны соответственно 309 и 126 кДж/моль).

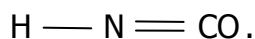
Водный раствор HCN называется **циановодородной** (синильной) кислотой ( $K_d = 7 \cdot 10^{-10}$ ). При об.у. она на 99,5% состоит из неядовитой формы:



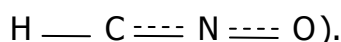
Эти формы находятся между собой в **равновесии**, причем при нагревании из-за увеличения миграции протона растет доля изоциановой кислоты. Она является **восстановителем** (благодаря наличию C(II)), поэтому противоядием может служить пероксид водорода:



Окисляется HCN также  $O_2$ , давая в присутствии катализатора смесь кислот – циановой:



(При  $20^\circ C$  в смеси 98% изоформы ( $K_d = 10^{-4}$ ), которая, судя по приведенным графическим формулам, получается окислением **изоциановодородной** кислоты, как более химически **активной**.) Оба изомера относятся к производным угольной кислоты (в отличие от 3-го изомера, т.н. гремучей кислоты:



Соли циановодородной и циановой кислот образуются, например, при дисмутации дициана под действием щелочи:



Кипячением HCN с порошком серы получают **тиоциановодородную** (родановодородную) кислоту ( $K_d = 0,14$ ). По ее графической формуле:



(Соли (тиоцианаты) синтезируют аналогично кислоте.)

Тиоцианид водорода HCNS летуч, неограниченно растворим в воде, но при  $\omega > 5\%$  разлагается с образованием HCN и  $H_2C_2N_2S_3$ . Легко окисляется перманганат-ионами.

Отличительная особенность цианид- и роданид-ионов – их способность выступать в качестве **лигандов** в комплексных соединениях (см. [8] и раздел «d-Элементы»).

<sup>1</sup> Тиоугольная кислота  $H_2CS_3$  (маслообразное вещество, растворимое в воде) имеет значения констант диссоциации ( $10^{-3}$  и  $10^{-8}$ ) выше, чем угольная ( $10^{-4}$  и  $10^{-11}$ ), т.к. связь H-S менее прочна, чем H-O (?).

### III-ГРУППА p-ЭЛЕМЕНТОВ

Примеси меди и серебра ухудшают электропроводность алюминия, а цинка – наоборот. В высшей степени занимательная наука – металловедение.

Журнал «Химия и жизнь»

#### Общая характеристика

Элементы данной группы имеют три валентных электрона ( $s^2p^1$ ), и для них характерна ст.ок. (+3), а (-3) проявляет лишь бор и только в соединениях с активными М.

В отличие от В и Al, их аналоги более легко образуют продукты в ст.ок. (+1) и (+2), хотя они неустойчивы, кроме соединений таллия(I). Причины указанного – эффекты d- и f-сжатий, которые особенно ощутимы для p-элементов III группы, т.к. они, начиная с галлия, располагаются сразу после d-элементов. Как следствие, наблюдается рост значений  $I_1$  не только при переходе от In к Tl (т.е. от 5-го периода к 6-му, как, например, в IVA подгруппе), но и от Al к Ga.

#### Нахождение в природе и получение простых веществ

Основные **борсодержащие** природные формы – это гидроксид  $H_3BO_3$  (находится в воде минеральных источников и в виде отложений), а также соли:  $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$ , при  $n = 10$  вещество называется бурой, а при  $n = 4$  – кернитом.

Бор получают из буры, переводя ее серной кислотой в гидроксид, который дегидратируют, а на оксид действуют магнием в качестве восстановителя. Синтезированный таким способом продукт содержит примеси и имеет бурый цвет, а чистый бор (черного цвета) образуется, например, при разложении его гидридов.

Значительная часть **алюминия** в природе находится в виде **оксида**  $Al_2O_3$ , т.е. глинозема (который является основным сырьем при получении алюминия электролизом). Он составляет также **основу** многих минералов: от бурых бокситов до красных рубинов и синих сапфиров (их окраску обеспечивают **примеси** соединений Fe, Cr, и Ti с Fe, соответственно). Многие искусственные драгоценные камни тоже синтезируют на основе оксида алюминия введением указанных примесей. (Например, добавляя от 0,035 до 0,1% хрома при выращивании монокристаллов  $Al_2O_3$ , получают искусственные рубины – их используют, в частности, в качестве квантовых усилителей в **лазерах**.)

Алюминий вместе с кремнием образуют также большое разнообразие **природных алюмосиликатов**: от обычного полевого шпата  $K[AlSi_3O_8]$  (и получающейся из него при выветривании глины  $Al_2Si_2O_6(OH)_2$ ) до драгоценного лазурита  $Al_2SiO_4(SO_4, S, Cl)_{1-2}$ . (Интенсивно синий цвет лазурита обеспечивается наличием хлорид- и сульфид-ионов. Из его крошки получают ультрамарин – краску художников эпохи Возрождения.)

Глина вследствие **слоистой** структуры представляет собой мягкую массу, **пластичную** во влажном состоянии<sup>1</sup>, и **затвердевающую** (обратимо!) при высушивании. А при обжиге она твердеет **необратимо** (из-за перехода слоистой структуры в координационную), благодаря чему применяется в гончарном деле, в производстве строительных кирпичей и т.п. Из белой глины (каолин), основу которой составляет каолинит  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ , производят фарфоровые изделия.

По распространенности (6,6%) Al занимает третье место (после O и Si), а значит, среди металлов – первое. Остальных p-элементов III группы в природе сравнительно

<sup>1</sup> Пластилин – это глина с добавлением воска, вазелина и сала (от высыхания).



мало ( $10^{-4} - 10^{-6} \%$ ), причем Ga, In и Tl рассеяны (известен лишь редкий минерал  $\text{CuGaS}_2$ ) и находятся, главным образом, в полиметаллических рудах. Из отходов переработки этих руд данные элементы извлекают в виде оксидов, которые затем восстанавливают цинком, водородом или электротоком (при электролизе) до металлов.

Алюминий в промышленности получают электролизом расплава смеси глинозема и **криолита**  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Добавка последнего к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 12:1 понижает т.пл. с  $2050^\circ\text{C}$  до  $960^\circ\text{C}$  (отсюда название «криолит», что означает «охладитель»). В расплаве глинозем диссоциирует на  $\text{AlO}^+$  и  $\text{AlO}_2^-$ . Последние при электролизе разряжаются на аноде (угольном) с образованием  $\text{O}_2$ . А на **катоде** (дно электролитической ванны, сделанной тоже из угля), выделяется Al (содержащий 0,3% примесей).

Производство алюминия связано с выбросом в атмосферу многих вредных веществ:  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CSO}$ , бенз(а)пирена<sup>1</sup> и др. Часть их образуется из криолита. Остальные получаются, в основном, при окислении углеводородов и примесных веществ (содержащихся в угольных электродах) атомарным кислородом (промежуточным продуктом анодного окисления)<sup>2</sup>.

Для снижения выбросов предлагается использовать обожженные электроды или т.н. «нерасходуемые» (из спрессованных с медью оксидов Ni и Fe), а для улавливания кислотных компонентов – отходящие газы пропускать через раствор щелочи. Для очистки используют также сорбенты, в частности, на основе оксида алюминия.

Но эти меры применяются далеко не на всех заводах, получающих Al...

### Физические свойства простых веществ

Чистый бор имеет **ковалентную** решетку, построенную из двадцатигранников  $\text{B}_{12}$  [2], поэтому прочен<sup>3</sup>, тугоплавок ( $2550^\circ\text{C}$ ), но является в отличие от алмаза (?) **полупроводником** ( $\Delta E = 1,55$  эВ): при нагревании до  $600^\circ\text{C}$  электропроводность бора увеличивается в 100 раз. Простые вещества аналогов бора – **металлы** (серебристо-белые), пластичны<sup>4</sup>. Прочность Al в 3 раза ниже, чем бора (?), а индий и таллий еще мягче – легко режутся ножом.

Алюминий имеет высокую электропроводность ( $\lambda = 34$ ), причем провода из него при равной проводимости с медными (из-за большей толщины) оказываются в 2 раза легче и, к тому же, дешевле.

При переходе от Al к Ga (а также от In к Ta)  $\lambda$  снижается (?), но **минимальное** ее значение у галлия ( $\lambda = 2$ ). У него же **наименьшая** в подгруппе т.пл. ( $29,8^\circ\text{C}$ )<sup>5</sup>.

Эти удивительные свойства галлия (которые, кстати, предсказывал Д.И. Менделеев) объясняются его **как бы молекулярной** решеткой, состоящей из частиц  $\text{Ga}_2$ . В них ХС, образованная **p-электронами**, прочнее и **короче**, чем связи между данными частицами, сформированные **s-электронами** (более проникающими к ядру и потому менее доступными для образования ХС).

При плавлении «молекулярная» решетка разрушается (образуется жидкость, в которой к.ч.(Ga)=12) и кипит галлий достаточно высоко (при  $2205^\circ\text{C}$ ), как и другие

<sup>1</sup> Бенз(а)пирен вызывает рак кожи.

<sup>2</sup> Подчеркнем, что производство алюминия из вторсырья экологически безопасно и в 10 раз дешевле, трудность лишь в налаживании сбора алюминиевого лома.

<sup>3</sup> По твердости бор уступает лишь алмазу (из-за электронодефицитности и большего r атома).

<sup>4</sup> Благодаря пластичности алюминий раскатывается в очень тонкие листы (даже в фольгу толщиной 0,05 мк). Однако при  $600^\circ\text{C}$  он становится настолько хрупким, что легко растирается в порошок. Это используется для получения «серебряной» краски, ибо алюминий, в отличие от других металлов, сохраняет серебристый блеск и в мелкодисперсном виде.

<sup>5</sup> Значения т.пл. Al и In равны  $660^\circ\text{C}$  и  $156^\circ\text{C}$  соответственно.

p-металлы третьей группы. Таким образом **жидкий** галлий существует в **широком** диапазоне температур, поэтому используется как теплоноситель в атомных реакторах, а также для изготовления жидкостных **высокотемпературных** термометров.

### Применение алюминия. Сплавы

Алюминий широко используется на практике, ибо легок, пластичен, коррозионно устойчив, хорошо сваривается, легко утилизируется. В частности, идет на изготовление фольги, тары (4 из 5 банок для напитков в мире – из алюминия) и т.д. Но он **не прочен**. Однако **легирующие** добавки: Cu, Mg, Si, Mn и др. резко повышают прочность, превращая Al в самый используемый металл. Его сплавы применяют в авиации, строительстве, машиностроении, химической, нефтяной промышленности и др.

Наиболее известный сплав – **дюралюминий** был получен еще в начале XX века (94% Al, 4% Cu, остальное – Mn, Mg, Si и Fe). Его твердость многократно увеличивается при закалке (т.е. резком охлаждении от 500°C до об.у) и в процессе последующего естественного старения (с образованием упрочняющих фаз из-за миграции меди).

Известен также сплав Al с Ni, который становится прочнее при нагревании. Достаточно тверд и силумин (Al, содержащий от 10 до 14% Si), к тому же, он сравнительно дешев, т.к. образуется при восстановлении **природных** алюмосиликатов, но хрупок. (Хотя в Японии разработан способ получения и пластичного силумина.)

Новые свойства алюминий приобретает также при повышении степени его чистоты. Например, Al, содержащий всего 10<sup>-5</sup>% примесей, очищенный вакуумированием (для удаления летучих веществ) и зонной плавкой, **не тускнеет** на воздухе. Поэтому применяется в производстве **зеркал** (как и In). Кроме того, при добавлении к такому алюминию микроколичеств Sr образуется сверхтвердый материал. (Это используется при изготовлении зубных коронок.) Безтигельной плавкой в магнитном поле в вакууме синтезируют еще более чистый Al (менее 10<sup>-9</sup>% примесей). (Чтобы его разрезать, применяют искровой разряд, т.к., например, лазерный луч им полностью отражается.)

Другие p-элементы III группы тоже применяют для получения сплавов. В частности, добавление В к Fe, Al и др. сообщает им твердость, а введение In в Zn дает атмосферостойкий сплав, которым покрывают пропеллеры самолетов и т.д.

### Химические свойства простых веществ

Вместо нержавеющей стали фирма «Форд» для изготовления автомобильных выхлопных труб использует сталь обычных марок, но покрытую слоем алюминия.

«Design News», 1981, № 11, С.18.

Простые вещества p-элементов III группы проявляют, в основном, **восстановительные** свойства. Однако В, хотя и имеет достаточно низкое значение ОВП ( $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}) = -0,87 \text{ В}$ ), но благодаря высокой прочности решетки при об.у. окисляется только фтором, а кислородом – при  $t > 400^\circ\text{C}$ . В то же время его аналоги взаимодействует при об.у. со всеми  $\text{Г}_2$  (кроме  $\text{I}_2$ ), а с  $\text{O}_2$  – при  $t > 200^\circ\text{C}$ . С кислородом воздуха при об.у. реагирует лишь Tl (давая  $\text{TlOH}$ ); Al, Ga и In при этом покрываются оксидной пленкой<sup>1</sup>. Благодаря ее плотности столь **коррозионно устойчивы** алюминий и его сплавы, а покрытия из Al и In используются для защиты от коррозии других металлов.

---

<sup>1</sup> Пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрыты также все сплавы на основе Al, но если в условиях космического вакуума сжать соединяемые детали из Al или его сплавов, то хрупкая оксидная пленка при этом разрушается, крупинки ее вытесняются из зоны контакта, а обнаженные металлические поверхности, благодаря диффузионному проникновению частиц, соединяются достаточно прочно (без сварки!).

Отметим высокое значение энергии Гиббса образования **оксидов** бора ( $-1178$  кДж/моль) и **особенно** алюминия ( $\Delta G_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676$  кДж/моль)<sup>1</sup>. Последнее можно объяснить меньшими значениями как энергии кристаллической решетки алюминия, так и потенциалов ионизации его атомов по сравнению с бором. Кроме того,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет **более прочную** решетку (т.пл.= $2050^\circ\text{C}$ ), чем  $\text{B}_2\text{O}_3$  (т.пл.= $450^\circ\text{C}$ ). **Причины:**

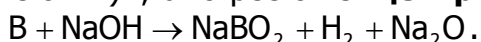
- ниже величина ЭО алюминия (а значит, больше полярность связей в оксиде),
- наличие дополнительного  $\pi(p-d)$ -перекрывания (невозможного (?) для бора)
- больше плотность решетки (в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к.ч.(Al) = 6, а в  $\text{B}_2\text{O}_3$  к.ч.(B) не выше 4).

Высокий экзоэффект образования  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используется в боро- и алюмотермии (для восстановления металлов из их оксидов), а также для сваривания стальных изделий с помощью термита (т.е. смеси порошков алюминия и оксида железа) [8].

Увеличение активности от В к Тl проявляется и при взаимодействии их с **водой, кислотами и щелочами**. Так, бор растворим только в кислотах-окислителях, а водород воды им восстанавливается лишь выше  $400^\circ\text{C}$ . Не реагирует при об.у. с водой и Al (?), но он взаимодействует со щелочами<sup>2</sup> и разбавленными кислотами<sup>3</sup>, которые растворяют пассивирующую пленку. А при действии кислот-окислителей пленка **утолщается** и алюминий пассивируется еще больше<sup>4</sup>.

Галлий, индий и таллий легко растворяются в любых кислотах, но взаимодействие Тl с галогеноводородными кислотами тормозится образованием малорастворимых галидов ТlГ (лишь TlF хорошо растворим (?)); зато таллий (в отличие от других Э данной группы) реагирует с водой в присутствии  $\text{O}_2$  при об.у., давая растворимый ТlОН.

От В к Тl в соответствии с нарастанием металличности активность взаимодействия со щелочью снижается, но с **разбавленным** ее раствором бор реагирует **медленно** (в отличие от Al), быстрее с **концентрированным** и легко **сплавляется** со щелочью:



Галлий относится к щелочи, как и алюминий; индий окисляется лишь концентрированным ее раствором или при сплавлении; таллий же со щелочами не взаимодействует (?).

### Соединения с водородом

Все водородные соединения р-элементов III группы, даже бора (т.н. бораны), – **гидриды** (гидролизуются с выделением  $\text{H}_2$ ), причем **эндосоединения** (?).

Основное отличие боранов от углеводородов (кроме эндотермичности) – это **дефицит** электронов, а как следствие, **многоцентровость** ХС и **неопределенность** состава. Например, получены:  $\text{B}_5\text{H}_9$  и  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  (жидкости, воспл. на воздухе),  $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$  и  $\text{B}_{16}\text{H}_{20}$  (твердые). Отметим, что молекулы  $\text{BH}_3$  (вследствие координационной **ненасыщенности** в них атомов В) существуют в виде **димеров**  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

Подчеркнем, что с повышением атомности боранов **относительное** содержание в них водорода обычно уменьшается и, как правило, растет **устойчивость**. Так, диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  (газ) мгновенно гидролизуется, на воздухе самовоспламеняется. В то же время

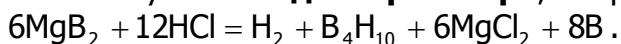
<sup>1</sup> Алюминий, из-за большой термодинамической устойчивости его оксида, горит даже в  $\text{CO}_2$ .

<sup>2</sup> Алюминий, реагируя с растворами щелочей, переходит в  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а при сплавлении с ними – в  $\text{AlO}_2$ .

<sup>3</sup> Разбавленная серная кислота при об.у. почти не действует на Al из-за адсорбции выделяющегося водорода, 35%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  снимает с  $1 \text{ см}^2$  Al за 12 часов контакта 0,46 мг, а 78%-ная – 2,45 мг; более концентрированные растворы – меньше, а 98%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на алюминий действует лишь при нагревании.

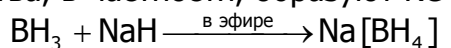
<sup>4</sup> Поэтому концентрированную  $\text{HNO}_3$  хранят в алюминиевой таре. И в то же время не рекомендуется варить в алюминиевой посуде кислые борщи, варенья и т.п., так как при  $100^\circ\text{C}$  алюминий реагирует даже со слабыми органическими кислотами (хотя и медленно).

тетраборан  $B_4H_{10}$  (тоже газ) устойчивее к  $O_2$  воздуха, а с  $H_2O$  реагирует медленно и может быть получен **в водном растворе**, например, по реакции:



Гидриды аналогов В гидролитически **крайне нестойки**, поэтому синтезируют их в эфирной среде. Причем, если алан  $(AlH_3)_n$  в отсутствие воды термически стабилен до  $105^\circ C$ , то  $(TlH_3)_n$  существует лишь при температуре ниже  $-90^\circ C$ .

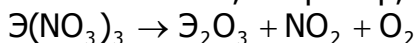
Подчеркнем, что в отличие от **амфотерного** алана, бораны проявляют кислотные свойства, в частности, образуют КС с достаточно **основными** гидридами, например:



И если гидридобораты ЩМ – **ионные** соединения и потому относительно устойчивы, то, например, в гидридоборате алюминия  $Al(BH_4)_3$  все связи преимущественно ковалентные. Как следствие, данное вещество очень эндотермично, поэтому имеет высокое значение  $\Delta H$  сгорания (около 2000 кДж/моль) и используется (как и  $B_2H_6$ ) в качестве эффективно-го ракетного топлива.

### Кислородосодержащие соединения

**Оксиды.** Устойчивые оксиды р-элементов III группы можно получить из ИПВ или **разложением** солей, например, нитратов:

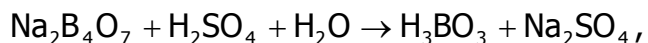


(где Э = In, Ga) или **дегидратацией** гидроксидов при нагревании (в случае  $TlOH$  и  $B(OH)_3$  она идет обратимо (?)). Действием сильных окислителей ( $O_3$  или  $H_2O_2$ ) на  $Tl_2O$  получают неустойчивый  $Tl_2O_3$  (разлагается при  $500^\circ C$ ; продукты:  $O_2$  и  $Tl_2O$ ).

Все оксиды Э данной группы – **твердые** вещества, т.к. имеют координационные решетки. Модификации  $B_2O_3$  различаются соотношением числа фрагментов  $BO_3$  и  $BO_4$ . Из модификаций  $Al_2O_3$  наиболее устойчив **корунд**, т.к. имеет координационную решетку, в которой к.ч.(Al)=6, а к.ч.(O)=4. Благодаря высокой прочности, он используется как абразивный материал, а его монокристаллы – в качестве опорных камней в часах. Из оксидов аналогов алюминия лишь  $Ga_2O_3$  кристаллизуется по типу корунда, а другие (как результат стремления элементов к **большей** координации) образуют решетки с к.ч.(Э)=8.

Окислительные свойства оксидов (а также гидроксидов) от В к Al снижаются, а далее растут (?), но лишь соединения Tl(III) – **сильные** окислители (?).

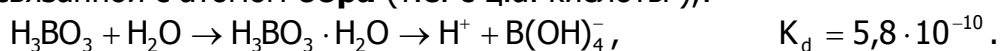
**Гидроксиды.** Получают их чаще обменными реакциями в водных растворах: гидролизом гидридов, галидов ( $BH_3$ ) или сульфидов ( $Al_2S_3$ ), а также из солей:



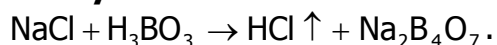
где Э = Al, Ga, In. В ходе 2-ой реакции идет **последовательное замещение** аква-лигандов **комплексных катионов** на гидроксогруппы до образования **незаряженных** частиц, которые **поэтому** могут агрегировать между собой (?), давая осадок гидроксида.

В случае амфотерных соединений, к которым относятся  $Al(OH)_3$  и  $Ga(OH)_3$ , при **избытке** щелочи происходит дальнейшее присоединение  $OH^-$ -групп к атомам Э. Как следствие, снова образуются **одноименно заряженные** частицы (комплексные **анионы**  $[Э(OH)_4(H_2O)_2]^-$ ), что вызывает растворение осадка.

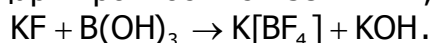
Подчеркнем, что даже борная **кислота**, как и амфотерные гидроксиды, создает кислую среду, благодаря отщеплению протона **не** от частицы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а **от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$** , связанной с атомом **бора** (т.е. с ц.а. кислоты<sup>1</sup>),:



Являясь слабой<sup>2</sup>, борная кислота, тем не менее, способна вытеснять из солей более сильные, но **летучие** кислоты:



Благодаря прочности связей  $\text{B}-\text{F}$ , возможно даже образование **щелочи** из фторида:



От В к Тl кислотные свойства гидроксидов **снижаются** (так, если  $\text{In}(\text{OH})_3$  еще растворяется в конц. щелочи, то  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  лишь пептизируется, а  $\text{TlOH}$  – типичное сильное основание). Однако снижение **не монотонное**, а именно:  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  растворяется при действии не только щелочи, но и аммиака, т.к. является более **кислотным** гидроксидом по сравнению с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который с  $\text{NH}_3$  практически не реагирует.

Отметим, что борная кислота, в отличие от других гидроксидов (состава  $\text{Э}(\text{OH})_3$ ), растворима в воде. Это объясняется сравнительно **слабыми** связями в ее решетке: треугольные молекулы  $\text{B}(\text{OH})_3$  соединены между собой в плоские слои **водородными** связями, а между слоями действуют **межмолекулярные** силы.

Слоистое строение имеет и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , но его слои построены из октаэдров  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , т.к. из-за стремления Al (в отличие от B) к более высокой координации (6, а не 3) идут процессы **оляции** (см. главу «Халькогены»). Слои же гидроксида алюминия между собой соединены **Н-связями**, поэтому структура гораздо **прочнее**<sup>3</sup>, чем у борной кислоты.

Кроме того, в отличие от  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , теряющей при нагревании воду **обратимо**, гидроксиды аналогов бора в ст.ок. (+3) отщепляют  $\text{H}_2\text{O}$  **необратимо**. При этом их растворимость в воде снижается и становится минимальной для конечных продуктов обезвоживания – оксидов Al, Ga и In, **нерастворимых** и в кислотах. При дальнейшем прокаливании, например оксида алюминия, его аморфная модификация переходит в кристаллическую, не реагирующую даже со щелочами. Лишь сплавлением с NaOH из нее можно получить растворимую в воде соль  $\text{NaAlO}_2$  (полимерного типа).

Борная кислота является удобной формой очень эффективного B-содержащего микроудобрения, т.к. **средне растворима** в воде, а значит, поставляется растениям в **малых** дозах. Ибо бор, хотя и входит в пятерку самых важных микроэлементов (резко повышает урожай!), но в избытке вреден (вызывает карликовость, кривостволие и др.).

Алюминий, в силу высокой устойчивости его гидроксида и особенно оксида (?), в природных соединениях связан достаточно **прочно**, вследствие чего в гидросфере Земли концентрация его ничтожна (менее  $10^{-6}$  моль/л). Поэтому в живых организмах он находится в качестве **микроэлемента**, причем в растениях его больше, чем в животных (в человеческом организме около 60 мг Al).

Однако, попадание в почву избытка **ионов** алюминия (результат кислотных дождей) вредно из-за связывания фосфатов, необходимых растениям, в  $\text{AlPO}_4$  (практически нерастворимое вещество!).

К тому же, алюминий снижает активность азотофиксирующих бактерий; от его избытка гибнут водные обитатели<sup>4</sup> и птицы из-за т.н. алюминиевой болезни. Человек и

<sup>1</sup> Связь образуется за счет р-орбитали бора (не участвующей в  $\sigma$ -ХС) и НЭП кислорода воды.

<sup>2</sup> Тетраборная кислота  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  диссоциирует с отщеплением  $\text{H}^+$  и сильнее борной ( $K_1=2 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2 \sim 10^{-9}$ ).

<sup>3</sup>  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , имеющий кристаллическую (слоистую) структуру, является даже природным минералом.

<sup>4</sup> Рыбы жабры, пострадавшие от алюминия, забивает слизь, поэтому количество кислорода, питающего кровь, падает, и если рыба все же выживает, то размножаться не может.

другие млекопитающие ей не подвержены, и для них Al в ряду **токсичных** металлов занимает последнее место. Причем, в микроколичествах он **необходим** организму (установлено, что алюминий участвует в регенерации костей, в построении соединительной ткани, активизирует реакционную способность пищеварительных ферментов), но избыток Al вреден и для человека [8].

### Галиды

Галиды р-элементов III группы можно синтезировать из ИПВ. Однако в промышленности хлориды и фториды бора и алюминия дешевле получать из оксидов методом хлорной металлургии<sup>1</sup> и действием HF соответственно.

Отметим, что галиды  $B\Gamma_3$  (в отличие от  $BH_3$ ) устойчивы в виде **мономеров**, т.к.  $\sigma$ -связи в них стабилизированы  $\pi(p-p)$ -перекрыванием (невозможным с H). Вследствие **мономолекулярности** галидов B значение их т.пл. и т.кип. намного ниже, чем у галидов  $Al^2$ , которые состоят из **полимеров**. Причем хлорид и фторид алюминия имеют слоистую и координационную решетки соответственно, поэтому  $AlF_3$  (построен из фрагментов  $AlF_6$ ) малорастворим, не гидролизуется и не проявляет акцепторных свойств.

Напротив, остальные галиды алюминия, в которых к.ч.(Al)=4, а также  $B\Gamma_3$ , используя р-орбитали, не участвующие в  $\sigma$ -перекрывании, могут давать прочные связи с **донорами** электронных пар, а именно: с молекулами воды, аммиака и органических **кислородосодержащих** веществ. (Поэтому эти галиды широко используются в качестве катализаторов в органическом синтезе.)

Кроме того, все галиды р-элементов III группы легко гидролизуются, причем  $B\Gamma_3$ , будучи кислотным соединением, – необратимо. Подчеркнем, что гидролиз фторида бора идет с образованием не только  $H_3BO_3$ , но и координационно насыщенного комплексного соединения  $H[B\Gamma_4]$ . Причина – **большая прочность** связи B – F (хотя в КС ее кратность меньше, чем в  $B\Gamma_3$  (?)). Как **следствие** прочности данной связи,  $H[B\Gamma_4]$  – сильная кислота, не реагирует со стеклом, но устойчива лишь в растворе (как и  $H_2SiF_6$ ).

В отличие от бора, в случае алюминия лишь в комплексном соединении  $Na_3[AlF_6]$  анионы **не полимерного** строения (?). А в  $Na_2[AlF_5]$  они имеют форму волокна, в  $Na[AlF_4]$  – форму сетки. Поскольку из-за стремления Al к образованию фрагментов  $AlF_6$  происходит (по мере снижения отношения F/Al) все большее обобществление атомов F.

### Соединения бора с азотом

Из азотсодержащих соединений бора большое практическое значение имеет его нитрид BN. Он может существовать в виде **алмазо-** и **графитоподобной** модификаций. Последняя (т.н. «белый графит») получается из ИПВ при  $2200^\circ C$ . В отличие от настоящего графита, соединение BN огнеупорно (т.пл.= $3000^\circ C$ ), является полупроводником ( $\Delta E = 3,6$  эВ) и медленно гидролизуется при нагревании. Используется как антифрикционное средство, причем лучшего качества, чем графит.

Алмазоподобная модификация BN образуется из графитоподобной в тех же условиях, что необходимы для превращения графита в алмаз. При этом получается продукт, по прочности несколько уступающий алмазу из-за структурных дефектов. Вследствие разного характера этих дефектов, которые определяются **условиями** синтеза, существуют **разновидности** алмазоподобного нитрида бора: боразон (получен

<sup>1</sup> См. главу «IV группа р-элементов» раздел «Галиды» .

<sup>2</sup> Все галиды алюминия твердые, а из галидов бора тверд лишь иодид; бромид – жидкость, а фторид – газ.

в США), эльборан и ниборит (синтезированы в России) и др. Эти материалы, в отличие от алмаза, проявляют **полупроводниковые** свойства, сравнительно дешевы, **термически устойчивы**: даже при 2000<sup>0</sup>С окисляются лишь поверхностно (алмаз же при обработке им металлов выгорает уже при 600<sup>0</sup>С). Инструменты из алмазоподобного BN служат в 100 раз дольше, чем из традиционных абразивных материалов.

Другое азотсодержащее соединение бора, производные которого используются на практике, – это **боразол** B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Его молекулы представляют собой циклы из чередующихся атомов В и N с делокализованной π-связью, как и в бензольном кольце. Поэтому боразол и по свойствам напоминает бензол: тоже жидкость (т.кип.=55<sup>0</sup>С) и имеет похожие химические свойства. Но он менее стабилен – разлагается при нагревании, а также при действии кислот. Производные боразола используют на практике: одни – как ракетное топливо, а другие – в качестве термо- и маслостойких материалов.

Аналогичные соединения алюминия (тем более его аналогов) гораздо менее стабильны – существуют лишь при низких температурах.

## s-ЭЛЕМЕНТЫ

"Почему в море вода соленая?"

Название народной сказки

### Общая характеристика. Простые вещества

Элементы главных подгрупп I и II групп называются s-Э, поскольку электронные конфигурации их валентного слоя: s<sup>1</sup> и s<sup>2</sup>. Поэтому они проявляют ст.ок. (+1) и (+2) соответственно, и представлены в природе в виде солей. Это алюмосиликаты, хлориды, сульфаты, карбонаты и др. Примеры: Э<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (где Э – Be или Mg); BaSO<sub>4</sub> – барит (что значит «тяжелый»<sup>1</sup>); Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> – бериллы (их окрашенные образцы – это изумруды, аквамарины, александриты и др.). s-Элементы часто входят в состав двойных солей: (KNaCl<sub>2</sub>) – сильвинит, KMgCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O – карналлит, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – доломит и др.

Из Э данных групп больше всего на Земле Na (2,4%), Ca, Mg (по 2%) и K (1,4%). Они входят в восьмерку самых распространенных элементов. Кларк остальных – 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-3</sup>%, лишь цезия значительно меньше (≈ 10<sup>-8</sup>%). Рубидий, несмотря на то, что его содержание в природе почти в 2 раза больше, чем меди, самостоятельных минералов не образует (а сопутствует, как и Cs, калию). Радиоактивные Ra (10<sup>-10</sup>%) и Fr (следовые количества) находятся в продуктах распада урана и изучены мало.

Многие соли s-Э, благодаря их растворимости (из-за высокой **ионности** связей (?)), являются компонентами грунтовых вод и, как следствие, вод рек, озер, морей и океанов (это ответ на вопрос эпиграфа!). Например, в морской воде 0,38% MgCl<sub>2</sub> (в некоторых озерах – до 30%) и 2,5% NaCl (в Мертвом озере – 20%). И если Na<sup>+</sup>, в основном,

---

<sup>1</sup> От названия минерала образовано и название элемента Ba. Аналогично в случае большинства других s-Э: «бериллий» – от названия минерала берилла; «магний» – в честь его минерала магнезия MgCO<sub>3</sub> (который обнаружен рядом с г. Магнисия); «стронций» – от «стронциан» (найден у деревни Стронциан); «кальций» образовалось от латинского слова «калкс» (оно означает и саму известь, и продукты прокаливания, т.е. кальцинации); «литий» – от греч. «литос», что значит «камень» (т.к. Li присутствует в природе в виде малорастворимых соединений: LiF и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Радий получил название за его радиоактивность (выделен, как и франций (назван в честь Франции), супругами Кюри из урановых руд в XX веке). Название «натрий» образовалось от древнеегипетского «натрон», что значит «щелочь», а «калий» – от арабского слова «алькалий», означающего золу растений (содержащую K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Рубидий и цезий – их названия означают: «красный» и «серо-синий» соответственно – открыты во II половине XIX в по спектральным линиям и названы за цвет этих линий. Происхождение названий других Э – см.[8] (полный вариант – на сайте библиотеки СФУ

представлен в гидросфере ( $1,5 \cdot 10^6$  т, что в 40 раз больше, чем  $K^+$ ), то 99,8% калия находится в литосфере. Это объясняется тем, что многие алюмосиликаты, в частности, глины **прочнее** удерживают в себе **более крупные** ионы  $K^+$ , чем  $Na^+$  (или  $Ca^{2+}$ ). Поэтому при просачивании природных вод через почву в ней накапливаются ионы  $K^+$ . Так они становятся доступными растениям, которым  $K^+$  необходим для плодоношения.

В живых организмах, напротив, больше ионов натрия (хотя необходим и  $K^+$ ) – массовая доля его в крови 0,3%, в костях – 0,6% и в мышечных тканях – 1,5%. Нужны организму также ионы кальция и в меньшей количестве – магния (они находятся в костных тканях и в крови). А ионы Be и Ba являются **ядами!**

Из-за наличия солей s-элементов в природной воде часто возникают неудобства при ее использовании. Например,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обуславливают жесткость воды (средней считается  $2 \div 6$  ммоль  $M^{2+}$  в 1 л). Различают жесткость **временную**, создаваемую гидрокарбонатами  $M(HCO_3)_2$  – устраняется сравнительно **дешевыми** методами: кипячением или добавлением гашеной извести; и **постоянную** – обусловленную наличием солей  $MCl_2$  и  $MSO_4$ , она исчезает при обработке воды относительно **дорогим реагентом** – содой. В технике воду умягчают часто с помощью катионитов<sup>1</sup>, ими заряжены также специальные очищающие насадки на бытовые краны.

Получают s-металлы **электролизом расплавов**<sup>2</sup> солей (чаще их смесей для снижения т.пл.; так, к NaCl добавляют KCl или NaF, к  $MgCl_2$  – NaCl и т.д.), а также **металлотермически**: K вытесняют натрием, Ba – алюминием, Mg – кремнием.

Чистые s-металлы **серебристо-белые**<sup>3</sup> (кроме серо-стального Be и белого Mg). Они **пластичны** (хрупок лишь Be) и **низкоплавки**. Благодаря последнему, Li и Na (которые кипят при  $1337^\circ C$  и  $883^\circ C$  соответственно) используют как **жидкие теплоносители** на АЭС, а также для обогрева (при  $400-600^\circ C$ ) химических реакторов.

Хранят s-металлы в запаянных ампулах или под слоем керосина, т.к. они (вследствие **малой прочности** решетки и **низкого значения**  $I_1$ <sup>4</sup>) очень неустойчивы на воздухе, кроме Be и Mg (которые пассивируются оксидными пленками).

Литий на воздухе тоже покрывается пленкой оксида (а также нитрида), поэтому загорается лишь при  $t > 200^\circ C$ , а Rb и Cs самовоспламеняются при об.у.; т.е. в подгруппах активность металлов возрастает, благодаря снижению ЭО элементов и уменьшению прочности кристаллической решетки металлов (значения т.пл. – в табл. 11). Отметим, что Mg сгорает с выделением **световой** энергии в 15 раз большей, чем уголь, поэтому смесь его порошка с окислителем используется в осветительных ракетах.

По мере снижения ЭО элемента усиливается его **стабилизирующее** действие на **молекулярные** ионы кислорода:  $O_2^{-2}$  и  $O_2^-$  (?), поэтому **различны** продукты окисления простых веществ s-Э кислородом:  $Li_2O$ ,  $Na_2O_2$ ,  $ЭO_2$  (где Э = K, Rb, Cs); CaO,  $BaO_2$ .

С галогенами s-металлы реагируют при об.у. (калий и его аналоги с  $Br_2$  и  $I_2$  со взрывом), а с серой, фосфором и др. при небольшом нагревании. С **сухим** водородом нагретые s-M (кроме бериллия – см. табл. 12) образуют гидриды.

В ряду напряжений ЩМ и ЩЗМ стоят далеко впереди водорода, поэтому вытесняют его даже из воды при об.у. (кроме Be – из-за пассивирующей пленки), но Mg – медленно, т.к. продукт реакции  $Mg(OH)_2$  малорастворим. Интенсивность взаимодействия ЩМ с водой не коррелирует со значением  $E^0$  (табл. 11). Например, Li, хотя и имеет **самое**

<sup>1</sup> Катиониты – это малорастворимые вещества, способные обменивать в значительных количествах свои ионы (в частности,  $Na^+$ ) на ионы раствора ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др.), например, во время прохождения раствора через слой мелких зерен катионитов [7], [9].

<sup>2</sup> Впервые ЩМ и ЩЗМ получены Дэви электролизом расплава их соединений в начале XIX века.

<sup>3</sup> Цезий из-за примеси оксида имеет обычно золотисто-желтый цвет.

<sup>4</sup> ЩМ вследствие легкости отрыва их валентных электронов используются для изготовления фотоэлементов.



отрицательное ОВП, но реагирует с водой **спокойно**, в отличие от других ЩМ, т.к. у него выше потенциал ионизации и прочнее решетка (см. т.пл. в табл. 11) [28].

Высокая **восстановительная** способность s-металлов используется в металлургии и в органическом синтезе (применяются, в основном, Na, K и их (еще более легкоплавкий) сплав). С другими металлами они образуют сплавы, которые часто прочнее и коррозионно гораздо устойчивее ИПВ. Это бериллиевые бронзы (2-3% Be в меди) или «электрон» (сплав Mg с 10% Al и 3% Zn). «Электрон», к тому же, легок ( $\rho=1,8 \text{ г/см}^3$ ), поэтому применяется в авиа- и ракетостроении.

Введение Li и Ca в свинец значительно улучшают его антифрикционные свойства (такой сплав идет на изготовление подшипников вагонов и др.). Добавление к меди 0,02% Be или 2% Li повышает ее электропроводность. И т.д.

**Таблица 11.** Некоторые характеристики ЩМ

Э	$E^0(\text{Э}^+ / \text{Э}^0), \text{В}$	т.пл., $^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Взаимодействие с $\text{H}_2\text{O}$
Li	-3,06	181	0,53 <sup>1</sup>	Спокойное
Na	-2,71	98	0,97	энергичное
K	-2,93	63	0,86	с воспламенением
Rb	-2,93	39	1,53	взрывообразное
Cs	-2,91	28	1,86	сильный взрыв

### Соединения s-элементов

**Получение, устойчивость, растворимость.** Бинарные соединения s-элементов можно получить из ИПВ. На практике так синтезируют лишь гидриды и сульфиды, а также оксиды ЩМ, в то время как оксиды ЩЗМ получают термическим разложением природных карбонатов, а их гидроксиды – действием на оксиды водой. Гидроксиды же ЩМ дешевле синтезировать электролизом водных растворов их хлоридов.

Большинство солей s-элементов (в т.ч. кислородосодержащие) или добывают из природных источников, или они образуются в качестве побочных продуктов производства (как, например,  $\text{CaCl}_2$  при получении соды – см. ниже).

Все указанные соединения – нелетучие твердые вещества вследствие **ионности** их кристаллической решетки (лишь  $\text{BeH}_2$  – полимер с ковалентными связями). Причем с повышением ионности растет термостойкость веществ. Так, устойчивость гидроксидов ЩЗМ к дегидратации увеличивается в подгруппе сверху вниз настолько, что если  $\text{Be}(\text{OH})_2$  отщепляет воду при небольшом нагревании, то  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  плавится без разложения. А гидроксиды ЩМ, кроме  $\text{LiOH}$ , не дегидрируются вплоть до т.кип. ( $>1300^{\circ}\text{C}$ ).

Но термическая устойчивость гидридов, оксидов и фторидов в I группе **снижается** от Li к Cs, а во II группе – от Ca к  $\text{Ba}^2$  (табл. 12) из-за увеличения **длины** связи и меньшего **стерического** соответствия ионов<sup>3</sup> (ибо  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{F}^-$  имеют **малые** ионные радиусы). Устойчивость же остальных галидов **растет** с повышением номера периода s-элемента, т.к. при достаточно **большом** радиусе Г (начиная с Cl) решающим становится **не длина** связи, а большее стерическое соответствие (наблюдающееся при увеличении радиуса катиона) и рост ионности связей.

<sup>1</sup> Литий – самый легкий металл из известных.

<sup>2</sup> От  $\text{BeH}_2$  к  $\text{CaH}_2$  стабильность **растет** благодаря повышению **ионности** решетки.

<sup>3</sup> Стерическое соответствие – это **близость** по размерам катионов и анионов, что обеспечивает **максимально** плотную упаковку их в решетке вещества.

Однако, с другой стороны, увеличение ионности делает вещество неустойчивым **гидролитически**, т.е. повышает его растворимость в **воде**. Так,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  малорастворимы,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – средне, а  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и гидроксиды ЩМ хорошо растворимы.

Кроме того, гидролитическая устойчивость соединений обычно выше, если они состоят из **одинакового** числа катионов и анионов. Поэтому галиды ЩМ менее растворимы, чем ЩЗМ, а кислые соли ЩМ – менее растворимы, чем нормальные (в то время как для большинства других металлов – наоборот (?)).

Повышает гидролитическую устойчивость вещества также **стерическое** соответствие катиона и аниона (как, например, в случае **малорастворимого**  $\text{LiF}$ ) и более **высокий** их заряд (в частности, **крайне** низка растворимость  $\text{AlPO}_4$ ).

**Таблица 12.** Энтальпии образования гидридов ЩЗМ

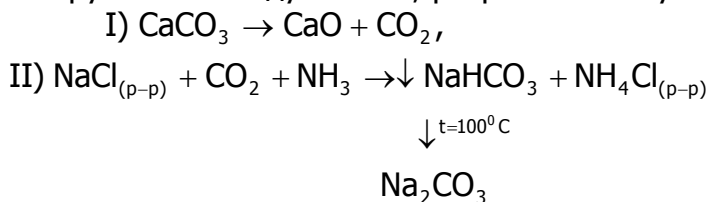
Гидрид	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль
$\text{BeH}_2$	+125
$\text{MgH}_2$	-71
$\text{CaH}_2$	-188
$\text{SrH}_2$	-176
$\text{BaH}_2$	-170

Отметим, что при расплавлении солей они сами становятся растворителями. Причем с очень интересными свойствами – растворяют большинство металлов, атомизируя их или переводя в необычно низкие ст.ок. ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ). Это используется в металлургии (в частности, при очистке М) и для проведения различных синтезов.

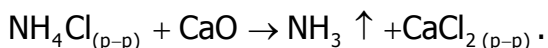
Отметим также, что из-за **склонности** многих веществ, содержащих s-элементы (в качестве катионов), к образованию **устойчивых** соединений с водой, они в твердом виде являются **гигроскопичными**, как, например, гидроксиды ЩМ и растворимые соли ЩЗМ, что используется для осушки газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). В качестве осушителя применяют, например, ангидрон  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (поглощает воды до 60% своей массы), а также  $\text{CaCl}_2$  (во избежание гидролиза при его обезвоживании Т не должна превышать  $260^\circ\text{C}$ ).

**Экологический аспект производства соды.** Кроме кристаллизационной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> различают также питьевую  $\text{NaHCO}_3$ ; кальцинированную  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (т.е. получаемую **прокаливанием** (кальцинацией) питьевой или кристаллизационной соды) и каустическую (едкую) соду  $\text{NaOH}$ . (Ее раньше синтезировали действием на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  гашеной извести, при этом едкость исходной соды повышалась – отсюда название.)

На практике широко используется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : при получении стекла, красок, целлюлозы, бумаги, текстиля, мыла (и других моющих средств), для очистки нефти и т.д. Поэтому производство соды – одно из крупнейших в химической промышленности. Чаще ее синтезируют по методу Сольвэ, разработанному в конце XIX века. Его схема:

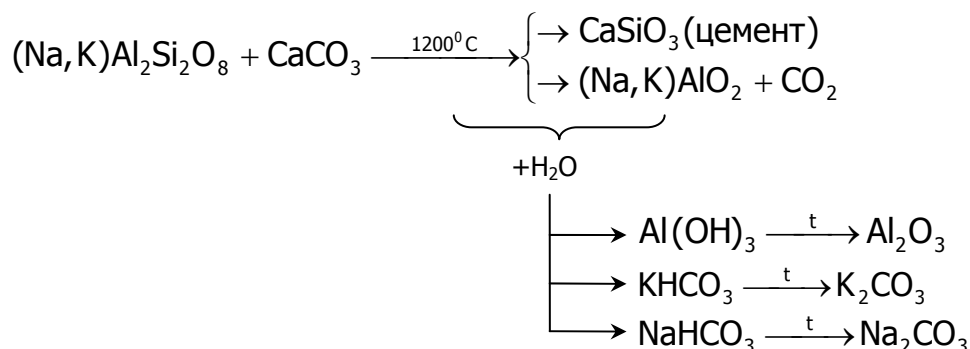


Затем **утилизируют** хлорид аммония, обрабатывая его негашеной известью (с возвращением образующегося  $\text{NH}_3$  на вторую стадию) по реакции:



<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , являются не кристаллогидратами, а твердыми растворами внедрения ионов соли в **структуру** льда, которая стабилизируется электростатическим взаимодействием этих ионов (поэтому т.пл. таких твердых растворов намного выше, чем т.пл. льда).

Но процесс утилизации дает **огромное количество** отходов – растворов  $\text{CaCl}_2$  (содержащих взвесь неизрасходованной, но трудноотделяемой извести), т.н. «белые моря». Они являются **бедствием** для окружающей среды, в частности, губят рыбу в реках. Однако разработан и уже используется на некоторых заводах метод получения соды из нефелинов – очень эффективный, дешевый (поскольку основные исходные вещества (нефелин и известняк) – природные минералы) и практически **безотходный**. Его схема:



При этом получается 14 ценных продуктов, в том числе поташ, который по методу Сольвэ производить неэффективно, т.к.  $\text{KHCO}_3$  более растворим, чем  $\text{NaHCO}_3$ .

**Получение вяжущих веществ.** Вяжущие вещества – это порошкообразные материалы, которые при смешении с водой дают **пластичную** массу, **затвердевающую** через некоторое время; к ним относятся цементы, гипсовые материалы, известь и др.

Цементы получают обжигом (при  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ ) смеси глины и известняка. При этом частично рвутся связи  $\text{Si-O}$  и  $\text{Al-O}$  и образуются простые по структуре, т.е. **низкополимерные** силикаты и алюминаты кальция. При смешении с водой в результате гидролиза получают  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и кислые соли кальция, которые благодаря последующей конденсации дают **высокомолекулярные** соединения, и материал твердеет.

Кроме того, вследствие превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в карбонат происходит упрочнение цемента под действием  $\text{CO}_2$  воздуха. Упрочнение осуществляется также из-за перехода (со временем) аморфных фаз компонентов в кристаллические.

Используется на практике и т.н. магнезиальный цемент, который получают смешением прокаленного  $\text{MgO}$  с 30%-ным раствором  $\text{MgCl}_2$ . Как результат полимеризации смесь постепенно превращается в белое твердое вещество, устойчивое к кислотам и щелочам. Если к смеси до ее затвердевания добавить опилки, то образуется **ксилолит** (белый камень), который (в отличие от обычного цемента) не выветривается. Из него делают полы и столы в химических лабораториях.

## БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Аргон, быть может, есть полимеризованный азот  $\text{N}_3$ , так относящийся к обычному азоту  $\text{N}_2$ , как озон  $\text{O}_3$  относится к обыкновенному кислороду.

Д.И. Менделеев

**Общая характеристика.** Периодическая таблица внешне кажется слоистой (по периодам), но по сути представляет собой **единую спираль** (в соответствии с законом Менделеева). Так, если **продолжить** движение по таблице **справа налево** (от Г к ЩМ), то далее от ЩМ мы перейдем к подгруппе т.н. благородных газов (БГ)<sup>1</sup>, точнее благородных элементов (БЭ). При этом номера периодов снижаются на 1 (в частности, от

<sup>1</sup> Эти газы так назвали за крайне низкую химическую активность, что отражено и в их персональных названиях: аргон – от греч. «инертный», неон – от «новый», ксенон – «странный», криптон – «скрытый».

Li (2-ой период) переместимся к He (1-ый период)), а **предвалентный** слой ЩМ становится **валентным** для БЭ. Причем **менее** инертным (из-за снижения  $Z$  ядра), например:  $I_2(\text{Li}) = 75,6$  эВ, а  $I_1(\text{He}) = 24,6$  эВ.

При переходе от H и Г **вправо** к БЭ не меняется номер периода, а происходит завершение валентного слоя до очень устойчивых конфигураций  $s^2$  (He) и  $s^2p^6$  (Ne и его аналоги). В силу завершенности валентного слоя молекулы БГ **одноатомны** (как следствие, эти вещества имеют минимальные т.пл. и т.кип. в периодах) и **химически наименее активны**, что позволяет использовать их в качестве инертной среды, в частности, для наполнения осветительных ламп.

Благородные элементы существуют в природе **только** в виде простых веществ (как следствие низкой химической активности), а получение БГ сводится к выделению их из газовых смесей (воздуха, природного газа, отходящих газов производств и др.) вымораживанием других компонентов или ректификацией.

В атмосфере Земли из БГ больше всего аргона (объемная доля – 0,93%, видимо, поэтому он был выделен первым – в 1894 г.), а радона – следы ( $10^{-16}$ ). Содержание остальных, в том числе гелия, равно  $10^{-3} - 10^{-5}\%$ , хотя в космосе He по распространенности занимает второе место (после водорода). Даже открыт он был на Солнце (в 1868 г. по спектру) – отсюда название элемента (Солнце, по-гречески «Гелиос»), а на Земле обнаружен лишь 27 лет спустя. Менделеев долго (до 1906 г.) не признавал открытия благородные элементы, считая, что они нарушают стройность его Периодической системы. Но именно БЭ, вследствие заполненности их валентного р-подуровня делают каждый период завершенным, а переход от Г к ЩМ более логичным.

**Физические свойства.** От He к Rn, благодаря росту радиуса атомов БЭ, увеличивается их **поляризуемость** и, как результат, наблюдается следующее:

а) повышается **растворимость** БГ в воде (у He она **минимальна** среди газов – 10 мл в 1 л), б) растёт способность к образованию **клатратов** (получены, начиная с Ar) и к **сорбции** на поверхности твердых фаз (на этом основано разделение БГ), в) **увеличиваются** значения т.пл. и т.кип. (He, как самый низкокипящий ( $-269^\circ\text{C}$ ) и низкоплавкий ( $-272^\circ\text{C}$  при  $p=25$  атм.) , используется в качестве хладагента в физике низких температур; он обладает также максимальной текучестью: 1 л He проходит через тончайшую щель вискозиметра за 1 с, а воде для этого потребовалось бы 2000 лет.)

**Химические свойства.** Вследствие роста атомного радиуса БЭ и усиления эффекта ЭЯНЭУ значения их потенциалов ионизации **снижаются**, и увеличивается способность давать химические соединения (но с **достаточно** электроотрицательными элементами). Возможность их образования, а также форму молекул можно объяснить с позиций метода гипервалентных связей [9].

Первое сложное вещество, содержащее благородный элемент –  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ , синтезировано в 1962 г., но до сих пор не получены соединения для первых двух БЭ, хотя зафиксированы неустойчивые сложные частицы даже для гелия:  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{FeHe}$ ,  $\text{HeI}$ ,  $\text{He}_2\text{S}^1$ .

В случае криптона синтезированы 2 вещества:  $\text{KrF}$ , который разлагается при н.у., и еще менее устойчивый  $\text{KrF}_4$ . Зато для ксенона получены все фториды в четных ст.ок. от  $\text{XeF}_2$  до  $\text{XeF}_6$  (из ИПВ), а также **хлориды** и **бромиды** по реакциям  $\beta$ -распада [1]:



Но эти галиды **крайне неустойчивы** в отличие от фторидов Xe. Причем прочность  $\text{XeF}_n$  повышается с увеличением ст.ок. ксенона, что иллюстрируют реакции дисмутации:



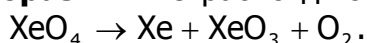
<sup>1</sup> В 2000 г получены при  $T=7,5\text{K}$  соединения  $\text{HArY}$  из Ar и  $\text{HY}$ , где Y – M, Г или органический радикал (но выше 50K они разрушаются). Предполагают, что этим методом удастся получить также  $\text{HNeF}$  и даже  $\text{HHeF}$ .

Однако все фториды Хе – **сильные окислители** (из-за стремления ксенона в нулевую ст.ок.). Они легко окисляют платину, кислород воды, реагируют со стеклом, а с помощью ХеF<sub>2</sub> получены крайне нестойкие вещества: BrF<sub>7</sub>, AuF<sub>5</sub> и т.п..

Характерны для них и реакции комплексообразования. Причем, соединения Хе в **высших** ст.ок., образуют с **основными** фторидами анионные комплексы: Rb<sub>2</sub>[ХеF<sub>8</sub>], Cs[ХеF<sub>7</sub>], Rb<sub>2</sub>[ХеF<sub>6</sub>] (последний устойчив до 400<sup>0</sup>С); а вещества, включающие Хе в **низших** ст.ок., с **кислотными** фторидами дают катионные комплексы: [ХеF]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Другие производные БЭ синтезируют, исходя из фторидов. В частности, гидролизом их получены оксофториды и оксиды ксенона, но в ст.ок. не менее (+4): ХеО<sub>3</sub>, ХеОF<sub>4</sub>, ХеОF<sub>2</sub>, Хе(ОН)<sub>4</sub>. В присутствии же щелочи образуется ксенат Na<sub>2</sub>ХеО<sub>4</sub>, а при действии еще и О<sub>3</sub> – перксенат Na<sub>4</sub>ХеО<sub>6</sub> (обработка его серной кислотой дает ХеО<sub>4</sub>).

Оксиды Хе легко взрываются в **твердом** состоянии, ХеО<sub>4</sub> даже при –40<sup>0</sup>С, но **газообразный** тетраоксид ксенона при н.у. спокойно разлагается по реакции:



Соли более устойчивы (?), однако являются сильнейшими окислителями; так, E<sup>0</sup>(ХеО<sub>6</sub><sup>4-</sup> / Хе) выше, чем даже E<sup>0</sup>(F<sub>2</sub> / F<sup>-</sup>) (3,00 В и 2,87 В соответственно).

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Периодическая система Д.И. Менделеева – путеводная звезда для исследователей не только в химии.

Н. Бор

В предыдущих разделах рассматривались закономерности в изменении свойств s- и p-элементов и их соединений в **подгруппах**. А теперь кратко остановимся на их изменении в **периодах**. При движении по периодам слева направо вследствие роста Z и снижения r **значения ЭО** элементов **увеличиваются**, поэтому, как правило, наблюдается следующее:

1). В кристаллических решетках **простых** веществ снижается доля металличности из-за роста **ковалентности**, причем во 2-ом и 3-ем периодах **до подгруппы углерода** это **повышает прочность** решеток, а правее – наоборот. И не только как результат ослабления ХС из-за все большего числа НЭП в атомах элементов, но главное, вследствие меньшей **координированности** атомов в решетке простого вещества. Так, значение к.ч. к VII группе (Г<sub>2</sub>) снижается до 1, а у БГ к.ч.=0.

2). **Восстановительные** свойства веществ, содержащих Э в любой (кроме высшей) **одинаковой** ст.ок. (в том числе и в нулевой) **снижаются**, а **окислительные** в любой ст.ок. (кроме низшей) **растут**.

3). **Усиливаются кислотные** свойства соединений (сравним тип диссоциации в воде NaOH и ClOH, т.е. HClO); и не только гидроксидов, но и оксидов, сульфидов, галидов и т.п. Поскольку связи: Э – О, Э – S, Э – Г и т.д., – становятся (из-за снижения разности ЭО элементов) более **ковалентными**, т.е. менее **ионными**. Поэтому более обусловлено существование Э не в виде катиона (основные свойства), как в случае ЩМ и ЩЗМ, а в **анионной** форме. Она включает данный Э в качестве ц.а. (AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup>, IF<sub>4</sub><sup>-</sup> и т.п.), что указывает на кислотные свойства исходных веществ (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub> и т.п.). И в случае соединений Э с водородом тоже наблюдается изменение свойств от основных (гидриды ЩМ и ЩЗМ) до кислотных (НГ). Отметим, что при этом меняется **знак поляризации** Н, поскольку водород имеет **среднее** значение ЭО среди элементов главных подгрупп.

В основном, **те же** закономерности наблюдаются при движении по периодам и для d- и f-элементов (см. следующие разделы).

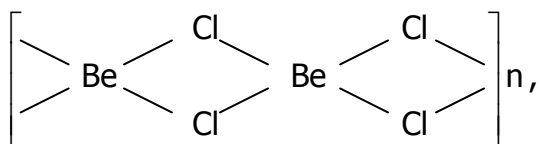
Завершая рассмотрение химии s- и p-элементов, подчеркнем наличие **сходства** не только в **подгруппах** (как результат равного числа валентных **электронов**), но и в **периодах** (вследствие одинакового количества **уровней** в атомах элементов, а значит, и одинакового эффекта ЭЯНЭУ, и равенства числа **подуровней** на валентном уровне).

Это сходство Э, находящихся в одном периоде, проявляется в следующем: а) в их способности существовать в одинаковых **валентных** состояниях; б) в особом сродстве элементов 2-го периода к **водороду** (из-за их малого радиуса); а 3-го периода – к **кислороду** и **фтору** ( $\pi(p-d)$ -стабилизация); в) в сравнительно малой устойчивости Э **четных** периодов в **высшей** степени окисления (эффекты p-, d- и f-сжатий); г) в стремлении элементов пятого периода к **октаэдрической** (и выше) координации (большой радиус и большие валентные возможности); в тоже время для Э второго периода характерно даже к.ч., равное 1, в простых и сложных веществах, благодаря достаточно эффективному  $\pi(p-p)$ -перекрыванию (из-за малого r).

Кроме того, из-за снижения электроотрицательности элементов в периодической таблице и справа налево, и сверху вниз (как результат увеличения r атомов в этих направлениях) наблюдается **диагональное сходство** в кислотно-основных и редокс-свойствах соответствующих веществ (**функциональные аналогии**).

Так, примерно одинаковы **окислительные** свойства  $Cl_2$  и  $O_2$ ; а сходство **бора** и **кремния** заключается: а) в близких значениях  $I_1$  (8,3 и 8,2 эВ); б) в непрочности соединений с водородом; в) в особой устойчивости их фторидных комплексов и соединений с кислородом; г) в способности их оксидов легко переходить при нагревании в стеклообразное состояние; д) в кислотном характере их гидроксидов; е) в большом разнообразии состава и структур боратов и силикатов.

Диагональное сходство **бериллия** и **алюминия** проявляется: а) в способности их простых веществ взаимодействовать со щелочами с выделением водорода; б) в наличии на поверхности металлов оксидной пленки, пассивирующей их по отношению к воде и кислороду воздуха; в) в свойстве этой пленки растворяться в щелочах и кислотах, но утолщаться при действии кислот-окислителей; в) в нелетучести их оксидов и в том, что после прокаливания, они теряют свойство реагировать с растворами кислот и щелочей; г) в способности их солей в значительной степени подвергаться гидролизу, который сопровождается процессами оляции (в случае Be до образования ионов  $[Be_3(OH)_3 \cdot 6H_2O]^{3+}$  со структурой, подобной бензолу); д) в склонности давать анионные комплексы ( $Na_2[BeF_4]$  и  $Na_3[AlF_6]$ ) и двойные соли ( $Na_2Be(SO_4)_2$  и  $NaAl(SO_4)_2$ ); е) в том, что их хлориды и гидриды растворимы в органических жидкостях, т.к. состоят из неполярных полимеров, например:



Сходство **лития** и **магния** заключается в следующем: а) их соединения окрашивают пламя в одинаковый (красный) цвет; б) оксиды этих элементов реагируют с водой обратимо; в) их фосфаты, фториды и карбонаты мало растворимы в отличие от соответствующих кислых солей; их растворимые соли гигроскопичны; г) в способности образовывать металлоорганические вещества;

Диагональное сходство проявляется также в существовании **границы**, включающей элементы: H – Be – Al – Ge – Sb – Po<sup>1</sup>, – выше которой в длиннопериодном варианте таблицы располагаются неметаллы, а ниже – металлы. Последние составляют

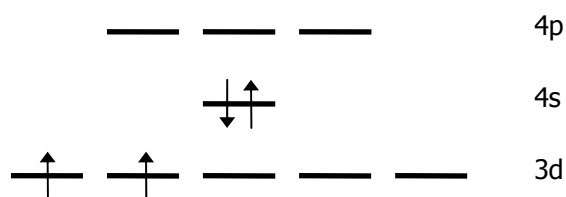
<sup>1</sup> Отметим, что у диагональных элементов номер группы совпадает с номером периода.

4/5 из 105 элементов (внесенных в таблицу Менделеева) в том числе все d- и f-металлы, которые называют **переходными**. (Поскольку **через** d-элементы, начиная с 4-го периода, а с 6-го – и **через** f-Э, осуществляется **переход** от s- к p-элементам.)

## d-ЭЛЕМЕНТЫ

Переходные элементы и их соединения имеют огромное практическое значение. Их химические свойства сложны и интересны. (Л. Поллинг)

### Общая характеристика



**Рис.3.** Энергетическая диаграмма валентного слоя атома Ti

К d-металлам относят элементы побочных подгрупп (вставных декад или подгрупп Б). Электронная конфигурация валентных АО:  $ns^2(n-1)d^{1-10}np^0$ . По диаграмме, представленной на рис. 3, видно, что энергия **e** на s-орбитали выше, чем на d-подуровне<sup>1</sup>. Поэтому при окислении d-M вначале снимаются электроны с s-АО и, как следствие, многие d-элементы проявляют ст.ок. (+2).

Иногда из-за стремления атомов к **устойчивой** конфигурации  $d^5$  и особенно  $d^{10}$  происходит «провал» одного **e** с s-орбитали на d-подуровень<sup>2</sup>, например, в подгруппах меди и хрома, а также у элементов, прилегающих к данным подгруппам. Причем, если в третьей декаде «провал» происходит лишь у Pt, то во второй – у ниобия, рутения и даже родия, а у палладия имеет место **двойной** «провал» (до конфигурации:  $5s^0 4d^{10} 5p^0$ ).

Это объясняется **особой стабильностью** электронных конфигураций:  $4d^5$  и  $4d^{10}$  (сравните данные табл. 13). Указанная стабильность обеспечивается **высокой электронной плотностью** кайносимметричного<sup>3</sup> 3d-подуровня. Именно эта повышенная плотность, имеющая, подчеркнем, практически **шаровую** симметрию, особенно «настойчиво диктует» **такую же** симметрию и 4d-подуровню (а при конфигурациях  $4d^5$  и  $4d^{10}$  подобная симметрия реализуется наиболее полно).

**Таблица 13.** Характеристики металлов подгруппы меди

Э	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$\Delta E(d^{10}s^1 \rightarrow d^9s^2)$ кДж/моль	$E^0(M^+ / M^0)$ В	$E^0(M^{n+} / M^0)$ В	n	т.пл., °С
	эВ							
Cu	7,7	20,3	58,9	263	0,52	0,34	2	1084
Ag	7,6	22,0	52,0	468	0,80	2,80	2	961
Au	9,2	20,1	43,5	180	1,68	1,50	3	1046

Из-за повышенной устойчивости  $4d^{10}$ , для Ag особенно стабильна ст.ок. (+1), в отличие от Cu и Au, которые (как и Cr) хотя и образуют соединения в **этой ст.ок.** (благодаря конфигурации  $s^1$ ), но для них более характерны другие: для Cu – (+2), для Au и Cr – (+3).

<sup>1</sup> Заполнение ns-АО прежде, чем (n-1)d-АО объясняется шаровой симметрией s-АО [9].

<sup>2</sup> Когда заполнены **все** d-АО по **одному** электрону, или **все** – по **два e**, то симметрия **d-подуровня** близка к шаровой, что и обеспечивает повышенную устойчивость данных конфигураций.

<sup>3</sup> Кайносимметричными (что значит, имеющими **новую** симметрию) называются подуровни, которые заполняются электронами **впервые**: 1s-, 2p-, 3d- и 4f-орбитали. Поэтому **e** на таких АО **особенно прочно** связаны с ядром. Как следствие, радиусы этих орбиталей очень малы, а значит, они имеют **очень большую электронную плотность** (сравнительно с **аналогичными** АО более высокого уровня).

Получены (но нестойки) и соединения Ag(II и III), Cu(III), Au(V и VII). Так что подгруппа меди составляет исключение из правила: максимально возможная, т.е. **высшая ст.ок. элемента равна номеру группы**, – которому подчиняются остальные d-металлы (а также s- и p-элементы). Причем, устойчивость d-M в **высшей** степени окисления в периодах слева направо **снижается** (как и для Э главных подгрупп). Это тоже обусловлено увеличением Z ядра и уменьшением r атома<sup>1</sup> (d-сжатие). Как следствие, растут величины  $I_1$  (а также значения **суммы** потенциалов ионизации при снятии соответствующего числа электронов с s- и d-орбиталей). Особенно резко  $I_1$  повышается при переходе к Mn и к Zn (из-за стабильности их конфигураций:  $s^2d^5$  и  $s^2d^{10}$ ).

**В подгруппах** d-элементов сверху вниз радиус атомов увеличивается, но **не резко** из-за эффектов d- и f-сжатий (а при переходе от Zr к Hf даже **уменьшается**). Вследствие чего, величина  $I_1$  от первой декады к третьей **растет**, а ко второй – чаще<sup>2</sup> снижается, но **ненамного**, однако при снятии **e с d-орбиталей** потенциалы ионизации уменьшаются, поскольку с ростом номера периода растет степень **экранирования ядра** нижележащими **d-электронами** (сравните значения  $I_3$  в табл 13).

Действием данного фактора, а также ростом стремления атомов к более **высокой** координации (?), объясняется повышение устойчивости элементов в **высших** ст.ок. в **d-подгруппах**. (В отличие от главных подгрупп, в которых **определяющее** влияние чаще оказывает вторичная периодичность.) Исключение составляет только ртуть, для которой, в отличие от Zn и Cd, характерна ст.ок. (+1), но лишь при образовании **кластеров**<sup>3</sup>, т.е. веществ, в которых имеет место связь «металл-металл» [2].

Отметим, что d-Э середины декад от V до VIII групп, благодаря значительному количеству неспаренных электронов, проявляют большее разнообразие ст.ок., чем остальные d-металлы. Отрицательная ст.ок. для d-элементов не характерна, но реализуется, например, в соединениях с активными M: AlNi, CsAu и т.п.

### Нахождение в природе

В подгруппах сверху вниз содержание d-Э в земной коре снижается. Исключение составляют лишь скандий (которого в 2,5 раза меньше, чем иттрия) и технеций – он обнаружен в следовых количествах, в то время как кларк рения равен  $10^{-9}\%$  (столько же в природе иридия). Больше всего из d-элементов на Земле железа (2,0%) и титана (0,25%), сравнительно много также марганца, никеля, меди (по  $3 \cdot 10^{-2}\%$ ), цинка, кобальта (по  $10^{-2}\%$ ), ванадия и хрома (по  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ). **Аналоги** Ti, V и Cr распространены средне ( $10^{-3} - 10^{-5}\%$ ); содержание остальных d-металлов – небольшое ( $10^{-6} - 10^{-7}\%$ ).

Значительная часть d-Э находится в природе в виде **оксидов** (например,  $Fe_3O_4$ ), особенно это характерно для элементов **начала** декад ( $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др.); и в виде **сульфидов** – свойственно d-металлам **конца** декад ( $NiS$ ,  $Cu_2S$ ,  $ZnS$  и т.п.) (?). Если элементы в устойчивой ст.ок. **достаточно** электроотрицательны, чтобы давать **кислотные** соединения (Ti, V, W, Cr и др.), то они встречаются в виде солей в составе их **анионов**:  $(Fe, Ca)TiO_3$ ,  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ,  $(Ca, Fe, Mn)WO_4$ ,  $Fe(CrO_2)_2$ ; а Э, образующие **основные** вещества, существуют в **катионной** форме (Fe и Mn в выше приведенных примерах, а также Cu (в малахите  $(CuOH)_2CO_3$ ), Ag (в т.н. роговом серебре  $AgCl$ ) и др.). **Благородные** Э (с положительным  $E^0$ ) встречаются в виде **самородных металлов**: ртуть, элементы подгруппы меди и т.н. платиновые M (Ru, Os, Rh, Ir, Pd и Pt).

<sup>1</sup> Орбитальный радиус растет лишь при переходах от V к Cr (с конфигурацией  $d^5s^1$ ) и от Ni к Cu ( $d^{10}s^1$ ).

<sup>2</sup>Значение  $I_1$  при переходе от первой декады ко второй растет в IV, V, VI подгруппах и в подгруппе никеля.

<sup>3</sup> Кластер в переводе с английского означает «группировка» или «рой».

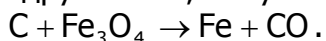


Многие d-элементы (преимущественно первой декады) находятся в растительных и животных организмах; правда, в **микроколичествах**, но играют столь **важную** роль в жизненных процессах, что их называют **биогенами**. Так, Fe, Co и Ni участвуют в кроветворении, а Fe (в составе гемоглобина) – необходимый компонент крови; V и Cr снижают содержание в ней холестерина и нормализуют работу сердца. **Недостаток** меди в организме приводит к анемии, а нехватка цинка – вызывает карликовость, ухудшает зрение, тормозит половое созревание. Внесение в почву **микроудобрений**, содержащих Cu, V и Mo, повышает урожайность зерновых, улучшает их качество и т.д.

Однако даже небольшой избыток d-Э вредит растениям и отравляет живые организмы. А поскольку в биологическую миграцию вовлекается больше тяжелых М, чем их уносят реки, то ясно, что загрязнение ими окружающей среды – это загрязнение и нашего организма. Наиболее **токсичны** из М – ртуть и серебро. Но в микроколичествах ( $10^{-9}$  моль/л) Ag убивает только микробов, поэтому протарголл (коллоидный раствор  $Ag^0$ ) лечит насморк, а серебряная посуда обеззараживает пищу.

### Получение d-металлов

Традиционно d-М восстанавливают из оксидов (в которые обжигом переводят и сульфиды), используя в качестве восстановителя активные металлы ( $Cr_2O_3 + Al$ ) или  $H_2$  – например, при выделении **чистого** Fe из оксидных руд; но техническое железо, как и многие другие d-М, получают более дешевым методом – **карботермией**:



Благодаря **росту** устойчивости CO при повышении температуры (?) почти любой d-М может быть восстановлен углем из его оксида. Однако при очень высоких Т, необходимых для выделения сравнительно активных металлов (Cr, Mn, V), идет процесс образования их карбидов. Во избежание карбидообразования восстанавливают **смесь** оксидов (в частности, природную «смесь»  $Fe(CrO_2)_2$ ). При этом получают не чистые М, а **сплавы**, например, феррохром (от 60 до 85% Cr), ферромарганец (от 60 до 90% Mn), феррованадий (от 55 до 80% V). Их добавляют в качестве легирующих материалов при выплавке стали.

По мере выработки богатых руд описанные пирометаллургические методы оказываются не эффективными, и для переработки бедного сырья используют или **хлорную**<sup>1</sup> металлургию:  $TiO_2 + Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO$ , с последующим металлотермическим восстановлением ( $TiCl_4 + Mg$ ); или **гидрометаллургию**, в которой для извлечения целевого компонента применяют водные растворы  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ , NaOH и др., а затем металлы восстанавливают из растворов образовавшихся солей электролизом (так получают Co, Ni, Cu, Zn и т.п.).

### Физические свойства

**Внешний вид.** Для простых веществ d-элементов, как и для других М, свойственны непрозрачность (неспособность пропускать лучи видимой области спектра), **металлический блеск**<sup>2</sup> (результат **направленного** отражения световых лучей вследствие делокализации электронов). А также наблюдается характерный цвет большинства М: от серебристо-белого до темно-серого (ибо свет отражается и поглощается поверхностью разных металлов в **разной** степени, но для каждого данного М лучи как коротких, так и длинных волн отражаются и поглощаются **одинаково**).

<sup>1</sup> См. раздел «Галиды» в главе «IV группа p-элементов».

<sup>2</sup> Наибольший блеск имеют Pd, Rh и особенно Ag. Серебро отражает 95% падающего света, поэтому используется для изготовления зеркал.

Наибольшей способностью **отражать** лучи видимой области спектра обладают **белые** металлы подгруппы скандия, а наименьший – **серые** металлы подгруппы ванадия.

**Неодинаково** отражают световые лучи разных волн лишь голубоватый осмий и (особенно!) желтые медь<sup>1</sup> и золото<sup>2</sup>; окраска последних объясняется переходами:  $(n-1)d^{10}ns^1 \leftrightarrow (n-1)d^9ns^2$ . А локализация **e** на  $4d^{10}$ -АО у атома Ag (?) лишает серебро такой окраски. Потому и добавление Pd с конфигурацией  $4d^{10}$  «обеляет» шестикратное количество золота; т.н. «белое золото» получается и при сплавлении Au с Pt. Эти материалы, как и желтое золото, используют для изготовления ювелирных украшений.

**Твердость, температура плавления и пластичность**<sup>3</sup>. Данные свойства обычно определяются **прочностью** кристаллической решетки M, а прочность, в свою очередь, зависит от **плотности упаковки** атомов в решетке и от доли в ней **ковалентности**. Например, ЩМ из-за сравнительно **неплотной** решетки и значительной **делокализации** валентных электронов (т.е. **низкой** доли ковалентности) обладают минимальной твердостью (у Li в 17, а у Cs в 50 раз ниже по сравнению с алмазом) и наименьшими т.пл. среди M. Однако из-за **дефицита** электронов они не очень пластичны.

В отличие от ЩМ, d-металлы той же группы, имея **дополнительные** валентные d-**e**, более тверды (лишь в 3-4 раза мягче алмаза), более тугоплавки, и в то же время обладают **максимальной** пластичностью среди M (особенно золото – из 1 г его можно вытянуть нить длиной 3 км).

В периодах слева направо (от ЩМ до подгруппы хрома), по мере **роста числа неспаренных электронов** на валентном уровне, и, следовательно, повышения доли ковалентности в решетке металлов, их прочность, и значит, твердость и т.пл., растут, а пластичность снижается. Правее (от подгруппы Mn до p-элементов) изменения **обратные** из-за **уменьшения** числа неспаренных электронов. Их концентрацию, например, в железе, можно увеличить (а значит повысить его твердость и т.пл.), добавляя легирующие металлы: Cr, Mo или W (?). Большей локализации **e**, а значит, и большей прочности решетки M, способствуют **нарушения ее правильности**, которые возникают при ковке M или из-за примеси неметаллов (азота, кислорода, водорода, углерода).

Кроме того, чем более **мелкозернистой** является структура M, тем он прочнее (и в то же время пластичнее). Мелкозернистость повышают **легированием**, а также переводом металлов из кристаллического состояния в **аморфное** (резким охлаждением его расплава). В последнем случае прочность возрастает на порядок. Однако она теряется выше 200<sup>0</sup>C из-за перехода аморфной структуры M снова в кристаллическую.

В подгруппах меди, цинка и скандия, как и в случае s-M, к которым они близки по конфигурации валентного слоя, твердость и значения т.пл. металлов **снижаются**<sup>4</sup>. Как следствие, наименьшую т.пл. (-39<sup>0</sup>C) имеет Hg (сноска 2) – единственный M (среди простых), являющийся **жидким** при н.у. (Поэтому используется для изготовления термометров и как **растворитель** других M – при получении **амальгам**). Однако для остальных d-M (с **большим** числом неспаренных **e**), твердость и тугоплавкость в **подгруппах растут**. Ибо по мере увеличения **экранирования** ядра (из-за повышения **числа нижележащих d-подуровней**) **растет степень участия** валентных d-электронов в межатомном связывании, что упрочняет кристаллическую решетку металла.

Как результат указанных закономерностей, наблюдаемых и в периодах, и в подгруппах, самым тугоплавким M является вольфрам (т.пл.=3420<sup>0</sup>C), поэтому его применяют в лампах накаливания и для создания самых жаростойких сплавов.

<sup>1</sup> Обычный красный цвет меди обеспечивает оксидная пленка (Cu<sub>2</sub>O) на ее поверхности.

<sup>2</sup> Пластина золота толщиной 0,8 мк просвечивает сине-зеленым цветом.

<sup>3</sup> Пластичность обусловлена **ненарушаемостью** ХС при смещении одних слоев атомов решетки относительно других в процессе механического воздействия на металл. Это характеристика обратная хрупкости.

<sup>4</sup> В подгруппе меди минимальное значение т.пл. имеет серебро из-за особой устойчивости  $4d^{10}$ -подуровня.

**Электропроводность.** Среди металлов **минимальную** электропроводность ( $\lambda$ ) имеет ртуть. Величина ее  $\lambda$  принята за единицу<sup>1</sup>. Для большинства d-М значение  $\lambda$  не превышает 10, а у **наиболее** проводящих металлов: Cu, Ag и Au, – составляет при об.у. 57, 59 и 40 соответственно, поэтому их используют в электротехнике.

С повышением T значение  $\lambda(M)$  уменьшается (из-за роста теплового движения). Напротив, при температурах близких к абсолютному нулю, некоторые металлы и сплавы приобретают свойство **сверхпроводимости** (как, например, Nb<sub>3</sub>Ge при T = 24,3 K).

**Магнитные свойства веществ.** Эти свойства зависят от числа **e**, остающихся **неспаренными** после образования решетки данного соединения. Если вклад неспаренных электронов очень мал, то вещества – **диамагнитны** (вытесняются магнитным полем, т.к. оказывают сопротивление его прохождению большее, чем вакуум). Это металлы подгруппы меди и цинка, цирконий (а также p-М: галлий, олово, свинец). Остальные d-М относят к **парамагнитным** – они втягиваются магнитным полем, поскольку их сопротивление прохождению магнитного поля меньше, чем вакуума. Из парамагнитных выделяют **ферромагнитные** металлы: железо, кобальт, никель, некоторые сплавы (например, Cu<sub>2</sub>AlMn), – они сохраняют намагниченность после удаления внешнего магнитного поля, поэтому идут на изготовление магнитов.

**Применение.** Благодаря указанным выше физическим свойствам, d-М и сплавы на их основе очень широко используются<sup>2</sup>. Например, как конструкционные и инструментальные материалы. Так, титановые сплавы в три раза прочнее алюминиевых, поэтому их применяют в судостроении и космической технике. Резцами из победита (90% WC и 10% Co), которые сохраняют твердость до 1100<sup>0</sup>C (а обычная сталь размягчается при 200<sup>0</sup>C), обрабатывают стекло и фарфор. Кроме того, d-металлы используют в качестве катализаторов (Pt, Fe, Ni) и электродов (Hg, Pt, Cu, Zn и др.); для изготовления столовых приборов (например, серебро с добавлением 12,5% меди; или мельхиор – сплав меди и никеля), а также для зубных протезов, ювелирных изделий и т.д.

## Химические свойства простых веществ

Бог дал человеку железо, а черт подsunул ржавчину.  
(Поговорка)

**Изменение свойств в декадах.** Поскольку для d-элементов характерны **положительные** ст.ок., то в виде простых веществ они проявляют восстановительные свойства, которые в водных системах характеризуются **значением**  $E^0$  [8]. В декадах слева направо оно **растет** (коррелируя с величиной  $I_1$ ), но при переходе к марганцу и к подгруппе цинка снижается (несмотря на резкое увеличение  $I_1$ ) из-за уменьшения величины  $I_2$  и понижения энергии кристаллической решетки при переходе к данным металлам (от расположенных левее их в периодической таблице).

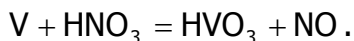
В компактном виде при об.у. даже М первой декады, имеющие отрицательные значения  $E^0$  (от Sc до Mn  $E^0 < -0,90$  В), с водой не реагируют из-за образования **пассивирующих** [7] оксидных пленок на их поверхности. Однако при температуре красного каления и менее активные металлы (железо, никель, аналоги ванадия и титана) вытесняют водород из воды. Активность М также резко возрастает при переведении их в **мелкодисперсное** состояние; например, порошки марганца и хрома взаимодействуют с водой при об.у. (с выделением H<sub>2</sub> и образованием MnO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно).

<sup>1</sup> Низкие значения  $\lambda(Hg)$  и ее т.пл – из-за особой устойчивости  $6s^2$ -подуровня вследствие f-сжатия, что снижает **делокализацию** валентных **e** и, значит, степень их участия в **межатомном** связывании.

<sup>2</sup> Многие области применения d-металлов, а также сложных соединений d-элементов оговариваются при описании их **соответствующих** свойств в других разделах данной главы.

Из разбавленных растворов кислот вытесняют водород те металлы первой декады, для которых  $E^0 < 0$ , кроме ванадия. Наиболее активные М: цинк и марганец – растворяются даже в уксусной кислоте, а медь (в ряду напряжений стоит правее водорода) лишь в кислотах-окислителях. При указанных взаимодействиях только Sc и Ti образуют соединения в ст.ок. (+3), остальные – в (+2), хотя хром(II) и (гораздо медленнее) железо(II) на воздухе затем окисляются до (+3).

Аномальная пассивность ванадия в разбавленных кислотах (хотя  $E^0 = -1,20$  В) объясняется **особой плотностью** его оксидной пленки. Она растворяется лишь в HF или конц.  $\text{HNO}_3$ , с которыми и реагирует данный металл:



Другие **активные** М в зависимости от **растворимости** их оксидной пленки в конц.  $\text{HNO}_3$  или реагируют с ней, восстанавливая азот до (-3) (это цинк, марганец и подгруппа скандия), или пассивируются ею (из-за утолщения оксидной пленки, как, например, Cr). Пассивацию можно провести и искусственно. Так, обработка хрома (находящегося в ряду напряжений между цинком и железом) концентрированной азотной кислотой повышает его потенциал с  $-0,56$  В до  $+1,2$  В, т.е. делает Cr почти таким же благородным, как Pt. (Особенно легко дезактивируется хром в составе нержавеющей стали и других сплавов<sup>1</sup>.)

Конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и конц.  $\text{HNO}_3$  пассивируют и железо. Кобальт и никель сходны с Fe по химической активности из-за близости радиусов атомов (поэтому объединяются в **семейство железа**). Однако, если с разбавленными HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  железо реагирует при об.у., то Co и Ni при нагревании. Кроме того, они дезактивируются конц.  $\text{HNO}_3$  в меньшей степени, чем железо, вследствие большей растворимости их оксидов в данной кислоте.

Отметим, что для металлов второй и третьей декад **характер изменения** величины  $E^0$  сохраняется примерно таким же, как в первой.

**Изменения свойств в подгруппах.** В d-подгруппах значение  $I_1$ , в основном, **растет и повышается** прочность связей в решетке М (сравните т.пл.). Как следствие (в отличие от главных подгрупп и подгруппы Sc) величина  $E^0$  становится более положительной, и реакционная способность металлов **уменьшается**.

Так, в IB подгруппе, если медь растворяется в концентрированной серной кислоте при об.у., то серебро лишь при  $t > 160^\circ\text{C}$ . Однако серебро и медь, при **об.у.** взаимодействуют с азотной кислотой, а золото – только с «царской водкой» (а также с селеновой кислотой (см. выше) и с хлором в присутствии конц. HCl).

Во IIB подгруппе: Zn растворим даже в уксусной кислоте, Cd – в HCl, а Hg ( $E^0 > 0$ ) лишь в  $\text{HNO}_3$  (при недостатке кислоты окисление идет до  $\text{Hg}_2^{2+}$ , а при избытке – до  $\text{Hg}^{2+}$ ).

Аналогично в VIIIB подгруппе: Mn реагирует и с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а Tc и Re (значения их  $E^0$  равны  $0,47$  В и  $0,37$  В соответственно), при об.у. растворяются лишь в кислотах-окислителях, например, в азотной (продукты NO и  $\text{HNO}_3$ ).

В VIIIIB подгруппе: металлы семейства железа все взаимодействуют с разбавленными кислотами. А их аналоги, т.е. платиновые металлы ( $E^0 > 0$ ) окисляются лишь в **жестких** условиях, причем, близость их радиусов обуславливает большое **сходство** в химическом поведении. Но есть и **различия**.

Так, наиболее активный из них – палладий – относится к кислотам, как и серебро. А родий и иридий, в отличие от остальных, не растворяются даже в «царской водке»<sup>2</sup>. Они реагируют с раствором хлорида натрия, насыщенным хлором, при температуре красного каления, благодаря образованию **устойчивых** комплексов  $\text{Na}_3[\text{ЭCl}_6]$ . Однако в виде

<sup>1</sup> На поверхности сплавов нихром (содержащих 60-80% Ni; 10-25% Cr; 1-26% Fe и др.) образуется защитная (от коррозии) пленка из  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

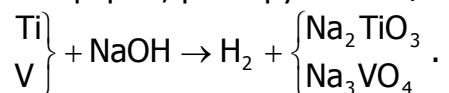
<sup>2</sup> Серебро, из-за пассивации его поверхности пленкой AgCl, практически не растворяется в «царской водке».

черни (порошка) эти металлы легко взаимодействуют с горячей серной кислотой и даже с хлороводородной в присутствии  $O_2$ . Отметим, что в этих условиях осмий вследствие большого сродства к кислороду (?) растворяется и в компактном виде.

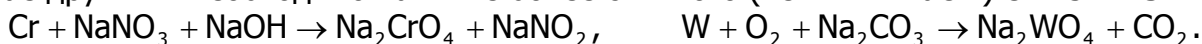
В IV, V и VI побочных подгруппах у М второй и третьей декад  $E^0 < 0$ , но из-за влияния **плотной** оксидной пленки на их поверхности они реагируют с кислотами только в жестких условиях. Так, Zr и Hf растворимы лишь в кислотах-комплексантах: в горячей серной кислоте (продукт –  $H_2[Э(SO_4)_3]$ ) и во фтороводородной ( $H_4[ЭF_8]$ ); молибден взаимодействует только с кислотами-окислителями при нагревании, а вольфрам, ниобий и тантал – лишь со смесью HF и  $HNO_3$  (продукты NO и  $H_2WF_8$  или  $H_2ЭF_7$  соответственно).

Итак, независимо от того, есть наложение кинетического фактора (пассивирующей пленки) или нет, активность d-металлов по отношению к кислотам в подгруппах снижается. Исключение, как уже отмечалось, составляет подгруппа скандия, в которой нет влияния f-сжатия и характер изменения значений радиуса атома,  $I_1$  и  $E^0$  тот же, что и в главных подгруппах. Как следствие, лантан (в отличие от скандия и иттрия, растворимых при об.у. лишь в кислотах) взаимодействует и с водой.

**Отношение d-металлов к щелочам.** Наиболее устойчиво к щелочи серебро<sup>1</sup>, а наименее – цинк: окисляется даже **раствором** щелочи, восстанавливая водород воды и образуя комплекс  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Остальные d-металлы, если склонны к существованию в анионной форме, реагируют со щелочами (или содой) **при сплавлении**, например:



В случае других М необходимо наличие более сильного (чем  $H^+$  в NaOH) **окислителя**:

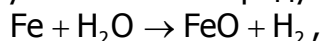


Причем W и Mo взаимодействуют со щелочью активнее, чем Cr, т.к. их поверхность в ходе реакции покрывается более кислотным оксидом ( $ЭO_3$ ), чем в случае хрома ( $Cr_2O_3$ ).

**Взаимодействие d-металлов с простыми веществами. Коррозия.** При об.у. лишь фтор окисляет большинство d-М, кроме благородных (но реакции с Cu, Ni, Fe (как и с Pb, Al) ограничиваются образованием защитных пленок фторидов). Кроме того, при об.у. золото взаимодействует с бромом, а ртуть – с иодом и серой. Причина – образование термодинамически очень **устойчивых** продуктов:  $AuBr_3$ ,  $HgI_2$  и  $HgS$  (?).

На воздухе в мелкодисперсном состоянии достаточно активные металлы (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) **пирофорны**<sup>2</sup>, но в компактном виде большинство М устойчиво из-за пассивации. Особенно **плотные** поверхностные пленки образуют металлы подгруппы V и Ti, поэтому они обладают высокой коррозионной стойкостью (даже в морской воде).

Другие d-М не так устойчивы. Под действием компонентов воздуха (каких?) медленно идет коррозия цинка и меди (с образованием  $Э_2(OH)_2CO_3$ ); темнеет и серебро, покрываясь сульфидом (под совокупным воздействием  $O_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2S$ ; какова роль каждого из них?). Особенно быстро корродирует железо. Правда, в сухой атмосфере его окисление протекает лишь до формирования **плотной** пассивирующей пленки FeO. Зато в присутствии влаги продукт, полученный по реакции:



окисляется кислородом (активированным молекулами  $H_2O$ ) до  $Fe_2O_3$ . При этом вода, сорбированная поверхностью металла, частично растворяя в себе продукты окисления,

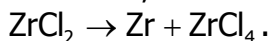
<sup>1</sup> В отличие от серебра, платина, из которой обычно делают тигли для сплавления веществ, при доступе  $O_2$  реагирует с расплавом щелочи. Поэтому щелочное сплавление проводят в серебряной посуде, а также в железной, тоже достаточно устойчивой к NaOH.

<sup>2</sup> «Пирофорные» в переводе с греч. означает «огонь несущие»; т.к. в виде свежеполученного порошка такие вещества загораются даже при пересыпании на воздухе.

**препятствует** формированию **плотной** структуры оксида, вследствие чего коррозия железа идет **вглубь**. Добавление щелочи снижает окислительный потенциал кислорода, и поэтому процесс идет в меньшей степени. **Очень чистое** железо, хорошо адсорбирующее водород и **таким образом** пассивирующее свою поверхность, не окисляется.

Техническое железо для защиты от коррозии окрашивают или подвергают лужению, цинкованию, хромированию, никелированию, азотированию (покрытие из  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), цементированию ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и др. В частности, **остекловывание** поверхности М с помощью лазера в 12 раз повышает коррозионную устойчивость, но при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$  этот эффект теряется. Более надежный, но дорогой способ избежать ржавления изделий – делать их из нержавеющей стали (содержащей 18% Cr и 9% Ni).

Коррозия – это медленный процесс, а достаточно **быстро** d-М реагируют с неметаллами лишь **при нагревании**, даже наиболее активные М подгруппы скандия (окисляясь до (+3)). (Онако от Sc к La активность взаимодействия увеличивается (?), и лантан, например, в хлоре загорается **при об.у.**) В случае менее активных (?) металлов подгруппы титана требуется нагревание выше  $150^\circ\text{C}$ . При этом Hf переходит в  $\text{Hf}^{+4}$ , а Ti и Zr могут давать продукты и в **низшей** ст.ок.:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrCl}_2$  и др. Однако они – сильные восстановители, особенно в случае Zr (?) – окисляются на воздухе или дисмутируют:



Еще менее активные М подгруппы V окисляются выше  $400^\circ\text{C}$ , причем до ст.ок. (+5).

При переходе к подгруппе хрома реакционная способность М **растет** (из-за большей летучести оксидов), но от Cr к W снижается (?). Так, хром взаимодействует со всеми  $\text{G}_2$ , молибден не реагирует с  $\text{I}_2$ , а вольфрам – и с  $\text{Br}_2$ . При этом окисление хрома идет до (+3), а его аналогов – до (+6). (Отметим, что  $\text{WF}_6$  – самый тяжелый газ при н.у.)

Аналогичные закономерности наблюдаются и в других подгруппах d-металлов. Так, технеций и рений с  $\text{I}_2$  не взаимодействуют, с остальными же  $\text{G}_2$  – лишь при  $t > 400^\circ\text{C}$ , образуя  $\text{ЭГ}_7$ , а Mn окисляется при небольшом нагревании даже серой, причем до (+2).

Другой пример: медь реагирует с **влажным** хлором при об.у., серебро – при небольшом нагревании, а золото – лишь при  $t > 200^\circ\text{C}$ . Кислород при повышенной температуре действует только на медь (продукт – CuO, при более высокой T –  $\text{Cu}_2\text{O}$  (?)), а серебро (в отличие от золота) окисляется озоном в щелочной среде.

Еще пример: цинк горит и в  $\text{CO}_2$ , а ртуть при об.у. даже оксидной пленкой не покрывается. Однако при нагревании до  $300^\circ\text{C}$  Hg образует смесь HgO и  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Отметим, что эти оксиды при  $t > 400^\circ\text{C}$  отщепляют O, переходя снова в Hg, в то время как температура разложения оксида кадмия равна  $1813^\circ\text{C}$ , а ZnO –  $1950^\circ\text{C}$ .

**Таблица 14.** Характеристики взаимодействия металлов семейства железа с  $\text{O}_2$

Металл	Температура сгорания, $^\circ\text{C}$	Продукты
Fe	200	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Co	300	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (точнее: $\text{Co}(\text{CoO}_2)_2$ )
Ni	500	NiO

Наиболее химически устойчивы платиновые М и золото, но при достаточном нагревании они взаимодействуют почти со всеми неметаллами ( $\text{G}_2$ ,  $\text{O}_2$ , S, P, As), хотя и с разной активностью и **селективностью**. А именно: слева направо по периоду устойчивость к  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$  растет, а к  $\text{Cl}_2$  и S снижается (в соответствии с электронным строением атомов d-элементов (?)). Так, если фтор реагирует с платиной лишь при  $t > 400^\circ\text{C}$ , то хлор – при  $250^\circ\text{C}$  (продукт  $\text{PtCl}_2$ ). Или, если рассматривать взаимодействие

с O<sub>2</sub>: осмий в виде черни окисляется на воздухе при об.у. (до OsO<sub>4</sub>), рутений – при небольшом нагревании (до RuO<sub>2</sub>), а остальные – при температуре красного каления. Продукты: IrO<sub>2</sub>, PdO, PtO<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При более высокой T эти оксиды полностью отщепляют кислород, причем, если PtO<sub>2</sub> – при 500<sup>0</sup>C, то RuO<sub>2</sub> – лишь при t > 1300<sup>0</sup>C. Увеличение устойчивости М к O<sub>2</sub> наблюдается и при переходе от Fe к Ni (табл. 14).

**Образование твердых растворов.** Особенность d-М – склонность их (благодаря большому разнообразию ст.ок. и валентных состояний) к формированию соединений **нестехиометрического** состава: интерметаллидов (AlNi и др.) или металлидов (Fe<sub>3</sub>S, VN, LaB<sub>6</sub>, ZrC и др.). А также **твердых растворов**, в частности, растворов **внедрения** газов. Так, металлы подгруппы скандия и титана поглощают водород при об.у. вплоть до составов: ЭН<sub>2</sub> и ЭН<sub>3</sub>. (При нагревании растворимость H<sub>2</sub> снижается.)

Особым сродством к водороду обладают никель и палладий (1 V Pd растворяет 1000 V H<sub>2</sub>), являющиеся поэтому катализаторами реакций **гидрирования**. А, например, платина преимущественно сорбирует O<sub>2</sub> (до 700 V) и поэтому используется как катализатор процессов, протекающих с участием кислорода. А именно: при **окислении** NH<sub>3</sub> до NO, SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub>, для дожигания выхлопных газов автомобилей (при этом, в частности, CO окисляется до CO<sub>2</sub>, а NO напротив восстанавливается до N<sub>2</sub>) и др.

Предполагаемый механизм каталитического действия d-металлов – **атомизация** газов при растворении в М. Об этом говорит тот факт, что, в частности, водород, выделяющийся при нагревании его раствора в металле, является более сильным восстановителем, чем молекулярный.

Кроме того, например, палладий при поглощении H<sub>2</sub> до определенного предела сохраняет металлические свойства, но теряет парамагнетизм. Значит, хотя бы часть атомов водорода отдает свои валентные электроны в зону проводимости М.

Есть также данные о частичном образовании гидрид-ионов, например, при растворении водорода в железе. Получены и т.н. нетрадиционные гидриды, в которых молекулы H<sub>2</sub> координированы как целое на атоме d-металла. (Они служат моделями при изучении интермедиатов, возникающих в ходе катализа.)

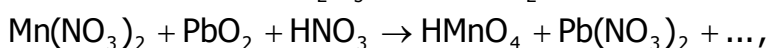
### Кислородосодержащие соединения

**Получение оксидов и гидроксидов.** Оксиды d-элементов можно получить из ИПВ или термическим разложением солей:



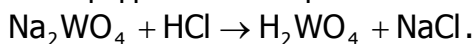
а также щелочным сплавлением:  $\text{PtCl}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{PtO}_2 + \text{NaCl} + \text{CO}_2,$

или с помощью ОВР:  $\text{V}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{VO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{VO},$



а затем:  $\text{HMnO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}.$

Последняя реакция протекает обратимо; то же и в случае аналогов марганца. Взаимодействием оксида с H<sub>2</sub>O можно синтезировать также гидроксиды подгруппы скандия и хромовую кислоту; частично растворимы в воде V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> (0,4 г/л), WO<sub>3</sub> (0,02 г/л) и Ag<sub>2</sub>O. Оксиды остальных d-элементов малорастворимы и их гидроксиды получают косвенно – чаще действием щелочи или кислоты на соответствующие соли, например:

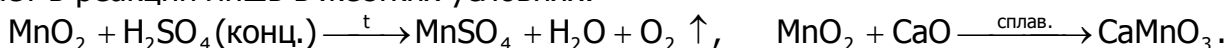


Отметим, что гидроксиды ртути(I) и (II) и элементов подгруппы меди состава ЭОН дегидратируют при об.у., ибо в указанных соединениях обобществление OH-групп вызывает их значительную поляризацию.

**Изменение кислотно-основных свойств в декадах.** В периодах слева направо **кислотные** свойства оксидов и гидроксидов d-Э (если сравнивать в **одинаковой** ст.ок.) **усиливаются** из-за роста ЭО (в результате увеличения заряда ядра атома и уменьшения орбитального радиуса), как и в случае s- и p-элементов. Например, оксиды семейства железа в ст.ок. (+2) и MnO, в отличие от основного VO, **растворяются** в щелочи; но в **концентрированной** и при **кипячении**, а амфотерный ZnO – даже в **разбавленной** при **об.у.** Продукты растворения – гидроксокомплексы, например:  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ .

С другой стороны, кислотные свойства веществ растут с **повышением ст.ок. элемента** (?). Так, в отличие от основных гидроксидов:  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{V}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , соединения  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{V}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , – амфотерны. Однако, как и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , с преобладанием **основных** свойств, ибо при действии щелочей дают гидроксокомплексы, а не оксосоли. И кроме того, гидролиз (по аниону) их солей (полученных при сплавлении со щелочью):  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{NaVO}_2$ ,  $\text{NaCrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , – идет в **большей** степени, чем гидролиз (по катиону) соответствующих хлоридов:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

Гидролиз солей марганца(IV):  $\text{CaMnO}_3$  по аниону и  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  по катиону, – протекает в **одинаковой степени** (практически нацело), поэтому  $\text{MnO}_2$  считается **чисто амфотерным** оксидом; но вследствие невысокой химической активности (какой?) он вступает в реакции лишь в жестких условиях:



**Амфотерность** с преобладанием **кислотных** свойств, в частности, у  $\text{VO}_2$  проявляется в том, что он растворяется в щелочи с образованием не гидроксо-, а **оксосоли** (поливанадата  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ ). При растворении же  $\text{VO}_2$  в кислотах получается не аквакомплекс, как в случае V(III), а аква**оксо**-катион (ванадил):  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . И соль  $\text{VOG}_2$  (продукт гидролиза галидов V(IV)) тоже содержит ионы ванадила.

Наиболее **кислотные** соединения V(V), Cr(VI) и Mn(VII) реагируют **только** со щелочью, давая **оксосоли**:  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaMnO}_4$ . (Лишь  $\text{V}_2\text{O}_5$  при длительном кипячении с концентрированной кислотой переходит в раствор (но в виде диоксокатионов  $\text{VO}_2^+$ )). А гидролиз их галидов (в частности,  $\text{MnF}_7$ ), являющихся галогеноангидридами, идет **необратимо** с образованием двух кислот (в нашем примере:  $\text{HMnO}_4$  и HF).

**Изменение кислотно-основных свойств в подгруппах.** Если сравнивать свойства соединений d-элементов в **высших** ст.ок., как наиболее **устойчивых** для второй и третьей декад, то в подгруппах сверху вниз (как и в случае s- и p-элементов) наблюдается **ослабление кислотных свойств**. Это объясняется **уменьшением электроотрицательности** элементов, находящихся в **высшей** ст.ок., поскольку в подгруппах **снижаются** потенциалы ионизации при снятии электронов с **d-подуровня** (из-за все большего d-экранирования ядра и роста радиуса  $\text{Э}^{n+}$ ).

Так, в IIIБ группе **лишь** оксид скандия растворяется в концентрированной щелочи. В IVБ группе только гидроксид титана (причем свежеприготовленный!) взаимодействует с **раствором** NaOH, а цирконаты и гафнаты получены лишь щелочным сплавлением.

В подгруппе ванадия **предельный** состав солей:  $\text{VO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ , – также указывает на рост основности к танталу. Снижение кислотных свойств в подгруппах хрома и марганца выражается в **уменьшении силы** соответствующих кислот.

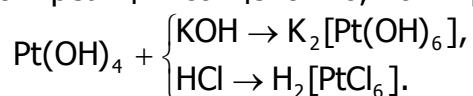
Даже в подгруппе Zn, элементы которой образуют ХС в соединениях обобществлением **s-электронов**, тоже наблюдается рост основности в случае



**кислородосодержащих** веществ. Например, в отличие от гидроксида цинка,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  растворяется лишь в **концентрированных** щелочах **при нагревании** (ибо у Cd значения  $I_1$  и  $I_2$  меньше чем у Zn), а оксиды ртути в этих условиях практически не растворяются (вследствие низкого сродства Hg к кислороду (?)).

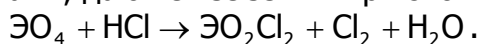
Кислотно-основные свойства соединений элементов семейства железа примерно одинаковы и определяются **значением ст.ок.** Э. То же в случае платиновых металлов. Так, гидроксиды Э в ст.ок. (+2) (характерной для палладия) являются преимущественно основными (с трудом реагируют с NaOH, давая, в частности,  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ ); а в ст.ок. (+3) (наиболее устойчивой для родия и иридия) относятся к амфотерным (свежеприготовленные гидроксиды легко растворимы и в кислотах, и в щелочах).

Кислородные соединения Э в ст.ок. (+4) известны для всех платиновых металлов, но наиболее характерны для рутения, иридия и платины. Эти вещества амфотерны, но с **преобладанием** кислотных свойств, поскольку образуют **анионные** комплексы не только в реакции со щелочью, но и при действии HCl:

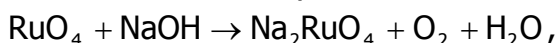


Отметим, что  $\text{PtO}_2$  в кислотах не растворяется, в отличие от  $\text{RuO}_2$  и  $\text{OsO}_2$  (?).

Кислородные соединения в ст.ок. (+6) и (+8) получены лишь для рутения и осмия и тоже являются амфотерными с преобладанием **кислотных** свойств, т.к. реагируя с кислотами, дают **оксосоли**. При этом ст.ок. элементов с (+8) снижается до (+6) (?):



При действии же щелочи уменьшение ст.ок. наблюдается лишь в случае  $\text{RuO}_4$  (?):



а осмий в щелочной среде образует гидроксооксоанион  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ .

Значением ст.ок. Э определяются кислотно-основные свойства и в подгруппе меди:  $\text{Ag}_2\text{O}$  – основной оксид,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворяется лишь в концентрированной щелочи, а  $\text{Au}(\text{OH})_3$  – даже в разбавленной (продукт –  $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ ).

**Таблица 15.** Характеристики оксидов ряда d-элементов

Оксид	Тип решетки	т.пл., °C
<b>Изменения в подгруппе</b>		
$\text{CrO}_3$	Волокнистая	190
$\text{MoO}_3$	Слоистая	795
$\text{WO}_3$	Координационная	1470
<b>Изменения в декаде</b>		
$\text{Mn}_2\text{O}_7$	Молекулярная	-20
$\text{CrO}_3$	Волокнистая	190
$\text{V}_2\text{O}_5$	Слоистая	670
$\text{TiO}_2$	Координационная	1870

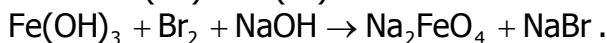
Отметим, что, как правило, со снижением кислотных свойств оксидов (до амфотерных) уменьшается их растворимость (s) в воде с образованием гидроксидов, а значит, и **растворимость** самих гидроксидов. Обычно величина **s** значительна, если достаточно **ионной** является связь Э–О (как в случае щелочей) или связь Н–О (последнее наблюдается при высокой ст.ок. центрального атома, как, например, в молекулах  $\text{HMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). А уже  $\text{HVO}_3$ , тем более (?)  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , малорастворимы.

Растворимость оксидов определяется также **устойчивостью** их решетки. А она становится более координационной (следовательно, более прочной) при движении сверху вниз в подгруппах (в частности, от  $\text{CrO}_3$  к  $\text{WO}_3$  – см. табл. 15) из-за роста **степени обобществления** атомов кислорода, как результат стремления d-Э к большему к.ч.

Координированность увеличивается также в декадах левее и правее VIIБ подгруппы (например, при переходе от  $Mn_2O_7$  к  $TiO_2$  (табл. 15) и к  $Fe_2O_3$ ) из-за снижения отношения  $O:Э$ , в результате чего тоже растет степень обобществления атомов  $O$ .

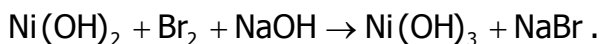
**Изменение редокс-свойств в декадах.** Стремление элемента в ту или иную ст.ок. **отчасти** определяется стабильностью электронной конфигурации атома  $Э$  в этих ст.ок. А стабильность снижается в ряду:  $d^0 > d^{10} > d^5 > d^3$ , где  $d^0$  – конфигурация БГ, соответствующая **высшей** ст.ок. элемента<sup>1</sup>. Однако в периодах слева направо устойчивость соединений  $Э$  в высшей ст.ок. падает и, следовательно, их окислительная активность растет. Рост идет из-за повышения энергий ионизации  $d-Э$  (?), а не только из-за роста его ст.ок. Так,  $E^0(FeO_4^{2-} / Fe^{3+}) = 1,90$  В выше, чем  $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$  В, хотя ст.ок. железа в феррате меньше, чем марганца в перманганате.

Феррат-ионы существуют только в сильнощелочной среде, а при  $pH < 10$  железо переходит в ст.ок. (+3), наиболее характерную для него, благодаря конфигурации  $d^5$ . Из-за стремления к этому состоянию соединения железа(II) окисляются даже  $O_2$ , но в **щелочной** среде, а в **кислой** – лишь  $Cl_2$ ,  $KMnO_4$  и т.п. Поэтому, наоборот, восстановить железо(III) до железа(II) в кислой среде легче (?): достаточно воздействия  $KI$  или  $SO_2$ . А перевести  $Fe(III)$  в  $Fe(VI)$  можно только сильным окислителем в присутствии щелочи:

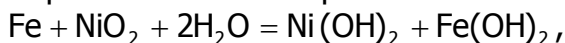


Оксид же  $FeO_4$  получается лишь анодным окислением в **сильнощелочной** среде.

Соединения кобальта и никеля в ст.ок. (+6) неизвестны, но в литературе есть сообщения о синтезе нестабильных веществ:  $K_3CoO_4$  и  $NiF_5$ . Оксид, содержащий кобальт(III),  $Co_3O_4$  (по сути: кобальтат(III) кобальта(II)) гораздо устойчивее – образуется при нагревании нитрата кобальта(II). Однако, при подкислении  $Co_3O_4$  снова переходит в соединения  $Co(II)$  (выделяя  $O_2$ ) в отличие от  $Fe_3O_4$ . И наоборот: если  $Fe(OH)_2$  быстро окисляется на воздухе, то  $Co(OH)_2$  – медленно, а  $Ni(OH)_2$  – лишь в жестких условиях:



А значит, соединения  $Ni(III)$  тем более  $Ni(IV)$  – очень сильные окислители, что используется на практике: в основе работы гальванического элемента Эдисона лежит реакция:



**Изменение редокс-свойств в подгруппах.** Для элементов подгруппы скандия (из-за нестабильности конфигураций  $d^1$  и  $d^1s^1$  и близости  $ns$ - и  $(n-1)d$ -орбиталей по энергии) характерна лишь ст.ок. (+3) ( $d^0$ ) и устойчивость в ней к лантану повышается. Аналогично в подгруппе  $Ti$  устойчивость в ст.ок. (+4) растет к  $Hf$ .

В случае ванадия характерная ст.ок. не соответствует стабильной конфигурации. Так,  $V^{2+}(d^3)$  восстанавливает даже водород воды, переходя в  $V^{3+}(d^2)$ , который тоже легко окисляется ( $O_2$  воздуха) до ванадия(IV) с конфигурацией  $d^1$ . Устойчивость последнего обеспечивается образованием иона **ванадила**  $VO^{2+}$  (о котором говорилось выше). Этим объясняется и высокая **окислительная** активность ванадия(V):



В то же время окислительные свойства  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  проявляются лишь при действии **сильных** восстановителей (?) и при высоких  $T$ , причем образующиеся соединения  $Э$  в ст.ок. (+2) (+3) и (+4) относятся к **кластерам** (в них частично сохраняется связь  $M-M$ ).

Для хрома наиболее **характерна ст.ок. (+3)** ( $d^3$ ), переходя в нее, ионы  $Cr(II)$  с конфигурацией  $d^4$ , легко **восстанавливают** даже  $O_2$ ; а, с другой стороны, соединения  $Cr(VI)$  – сильные **окислители** в кислой среде ( $E^0(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,34$  В). Напротив,

<sup>1</sup> Устойчивость состояния  $d^3$  (если к.ч. равна 6, что характерно для  $d$ -элементов) объясняется ТКП (как?).

соединения Mo(VI) и W(VI) реагируют лишь с сильными восстановителями (?), например, с атомарным H, переходя в нулевую ст.ок. или образуя фазы переменного состава: «молибденовую синь» Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub> и «вольфрамовые бронзы» Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (0 < x < 1).

Для Mn наиболее устойчивы ст.ок. (+2) с конфигурацией d<sup>5</sup> (когда марганец является **катионом** соли) или (+4) с конфигурацией d<sup>3</sup> (в **оксидах** и **гидроксидах**). Как следствие, MnCl<sub>4</sub> уже в момент получения распадается на MnCl<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>, а **соли** Mn(II) окисляются лишь в **жестких** условиях (например, с помощью PbO<sub>2</sub> в азотнокислой среде при нагревании или сплавлением со смесью KClO<sub>3</sub> и KOH). Напротив, окисление MnO и Mn(OH)<sub>2</sub> идет легко (на воздухе при об. у.), соответственно до Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и MnO(OH)<sub>2</sub>.

Марганец в ст.ок. (+7) (конфигурация d<sup>0</sup>) неустойчив, поэтому перманганат-ион является сильным окислителем, причем полнота его восстановления зависит от среды. В **кислой** среде, создающей условия существования **катионных** форм, – до Mn(II). В **нейтральной** (условия для **гидролиза!**) образуется малорастворимый MnO<sub>2</sub>, ибо данный оксид имеет очень прочные связи в кристаллической решетке. В достаточно же **щелочной** среде, благоприятной для формирования **анионов**, получается MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, т.е. стабилизируется неустойчивая конфигурация d<sup>1</sup> (Однако со временем или при снижении щелочности манганат-анионы дисмутируют на MnO<sub>2</sub> и MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.)

Для Tc и Re, в отличие от Mn, характерна ст.ок. (+7). Поэтому если Mn(VI) – сильный окислитель, то технат- и ренат-анионы – сильные восстановители (окисляются O<sub>2</sub> воздуха до ЭО<sub>4</sub><sup>-</sup>). И если KMnO<sub>4</sub> отщепляет кислород даже при небольшом нагревании, то соли KTcO<sub>4</sub> и KReO<sub>4</sub> перегоняются при 1000<sup>0</sup>C без разложения (?). Соединения Tc и Re в ст.ок. (+2) не получены. TcO<sub>2</sub> инертен почти так же, как MnO<sub>2</sub>, но ReO<sub>2</sub> легко окисляется на воздухе до Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, термостойкого, в отличие от Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который при небольшом инициировании разлагается со взрывом на MnO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.

В IB подгруппе ст.ок. +2 наиболее характерна для меди, однако с уменьшением ЭО «партнера» становится менее стабильной – см. табл. 16. С другой стороны, анодным окислением получены вещества: Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu(OH)<sub>3</sub>, а также AgO и Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Но они являются очень сильными окислителями, например: E<sup>0</sup>(AgO / Ag<sub>2</sub>O) = 1,98 В.

**Таблица 16.** Термостойкость соединений Cu(II)

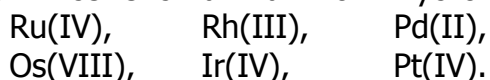
Соединение Cu(II)	Температура перехода в соединение Cu(I), <sup>0</sup> C
CuI <sub>2</sub>	об.у.
CuO	115
CuCl <sub>2</sub>	>500
CuF <sub>2</sub>	>950

Для соединений Э подгруппы цинка ОВР не характерны. Однако Hg(I) оловом восстанавливается до Hg, хлором окисляется до ртути(II) и может дисмутировать:

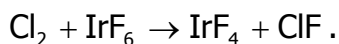


Возможна также реакция конмутации:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Элементы семейства платиновых устойчивы в следующих ст.ок.:

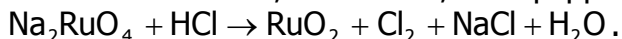


Таким образом слева направо и снизу вверх (здесь Э записаны аналогично расположению их в периодической таблице) значения стабильных ст.ок. снижаются (?). Поэтому **фториды** в ст.ок. (+6) для Pd не получены, RhF<sub>6</sub> отщепляет фтор при об.у., а PtF<sub>6</sub> – сильнейший окислитель: образует соединение с молекулярным кислородом (O<sub>2</sub>[PtF<sub>6</sub>]) и даже с ксеноном (Xe[PtF<sub>6</sub>]). Сильный окислитель и гексафторид иридия:

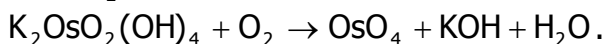


Наиболее стоек фторид осмия(VI), а  $\text{RuF}_6$  на свету переходит в  $\text{RuF}_5$ , отщепляя фтор.

В ст.ок. (+6) и **кислородные** соединения **сравнительно** стабильны только для рутения и осмия. Причем рутенат-ионы, из-за стремления Ru в ст.ок. (+4), проявляют окислительные свойства, но слабее, чем феррат-ионы, – лишь в кислой среде:



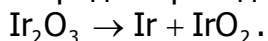
И если рутенат-ионы можно окислить до  $\text{RuO}_4$  лишь хлором, то осмат-ионы восстанавливают даже  $\text{O}_2$  воздуха, образуя характерную для осмия ст.ок. (+8):



Кроме того, если  $\text{RuO}_4$  переходит в  $\text{RuO}_2$  уже выше  $100^\circ\text{C}$ , а в контакте с органическими веществами взрывает, то  $\text{OsO}_4$  кипит без разложения (т.кип.= $131^\circ\text{C}$ ) и со спиртом реагирует крайне медленно. Напротив,  $\text{OsO}_2$  очень не устойчив: на воздухе сразу окисляется до  $\text{OsO}_4$ , а при отсутствии кислорода дисмутирует:



Подобное наблюдается и в подгруппе кобальта: соединения родия(II) обладают более сильными восстановительными свойствами, чем  $\text{Co(II)}$ , из-за стремления Rh в характерную для него ст.ок. (+3). В то же время иридий даже в ст.ок. (+3) при  $400^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода переходит в  $\text{Ir(IV)}$ , а в отсутствие его дисмутирует:



Ст.ок. (+4) наиболее устойчива и для платины, поэтому  $\text{Pt(OH)}_2$  легко окисляется на воздухе до  $\text{Pt(OH)}_4$ , а при  $150^\circ\text{C}$  дает Pt и  $\text{PtO}_2$ . Хотя при  $t > 400^\circ\text{C}$   $\text{PtO}_2$  переходит в  $\text{PtO}$  (?). Соединения в ст.ок. (+4) получены и для палладия, но они сильные окислители. И даже  $\text{Pd(II)}$  легко окисляет оксид углерода(II), восстанавливаясь до металла (см. выше).

### Соли d-элементов

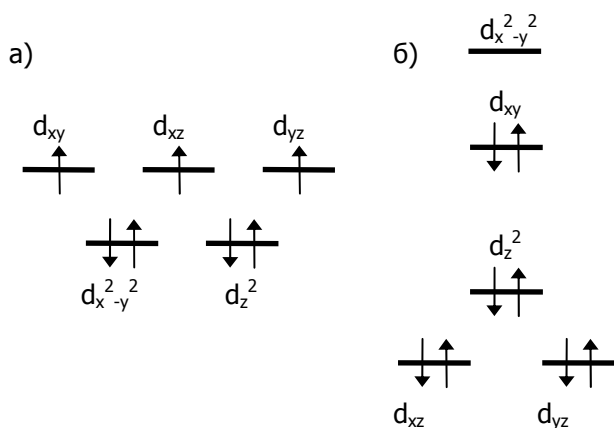
Фосфаты, карбонаты, силикаты и сульфиды d-металлов **малорастворимы**, в отличие от их более ионных солей: сульфатов, нитратов, перхлоратов и галидов (но не фторидов). Исключение составляют серебро и медь в ст.ок. (+1), **галиды** которых (кроме как раз фторидов) малорастворимы (?). Также малорастворимы хлориды платины и **аналогов** ванадия, хрома и марганца в ст.ок. (+2), которые являются **кластерами** (?). Указанные элементы в соединениях с **низкой** степенью окисления склонны к сохранению связи M–M, т.к. эта связь (из-за большого числа неспаренных валентных электронов) **очень прочна**, как и в **самых** металлах. Например, энергия атомизации металлической платины  $556 \text{ кДж/моль}$ , а у палладия, не образующего кластеры, всего  $381 \text{ кДж/моль}$ .

### Комплексные соединения

Мы присутствуем при процессе диффузии представлений химии комплексных соединений во все решительные области чистой и прикладной химии, а также биохимии.

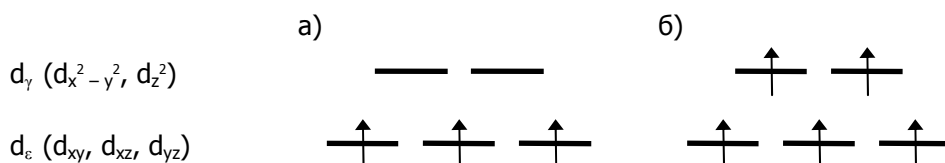
А.А. Гринберг

**Конфигурация комплексов.** Определение комплексных соединений (КС) и их характеристики приведены в пособиях [7] и [9]. Для большинства КС d-элементов (от начала декад до подгруппы кобальта) к.ч.=6 (октаэдр) и выше (до 9 у La), но по мере роста числа валентных электронов и уменьшения количества свободных АО к концу декад к.ч. снижается до 4 и даже до 2 (при ст.ок. (+1) у ц.а.). Отметим, что если электронная конфигурация иона –  $d^8$  ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ), то при к.ч.=4 и **сильном** поле лигандов (L) энергетически выгоднее не тетраэдрическая, а **квадратная** форма КС (рис. 4).



**Рис.4.** Энергетическая диаграмма d-орбиталей при конфигурации  $d^8$  в тетраэдрическом (а) и в квадратном (б) окружении лигандов

этом растет **энергия стабилизации полей лигандов** (ЭСПЛ). Заселение  $d_e$  по **одному e** происходит при переходе от Sc к V (рис. 5а); а по **второму** – от Mn к Ni. При этих переходах растет устойчивость аквакомплексов. И напротив о их прочность **снижается** при заполнении **осевых** АО ( $d_y$ ) с более высокой энергией, в частности, при переходе от V к Mn (рис. 5б) и от Ni к Zn.



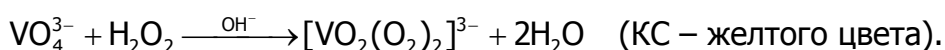
**Рис.5.** Энергетическая диаграмма d-орбиталей в октаэдрическом окружении лигандов – молекул воды а) для V(II); б) для Mn(II).

**Аммиачные** КС обычно получают действием аммиака на водные растворы солей, иногда в присутствии  $NH_4Cl$  (зачем?). Устойчивость этих комплексов в декаде растет до  $Cu^{2+}$  в соответствии с изменением кислотности по Льюису (лишь к  $Zn^{2+}$  снижается, поскольку при конфигурации  $d^{10}$  не проявляется ЭСПЛ).

Так, для элементов IIIБ – VB групп аммиачные КС не получены; для Э подгрупп Cr и Mn синтезированы лишь в **неводной** среде, а водой разрушаются. Комплексы  $Co^{2+}$  (и гораздо менее прочные в случае  $Fe^{2+}$ ) существуют в водных растворах, но только при большом **избытке** аммиака. Аммиачные КС железа(III) еще менее устойчивы, из-за **низкой** растворимости  $Fe(OH)_3$  (ПР =  $4 \cdot 10^{-38}$ ). Напротив,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  (конфигурация  $d_e^6 d_y^0$ ) **гораздо прочнее**, чем  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  ( $d_e^3 d_y^2$ ), и не разрушается даже **кислотой**.

В подгруппах стабильность аммиачных комплексов изменяется неоднозначно: от Ni к Pt – растет, в IB группе – снижается, а в подгруппе Zn наименее устойчив КС кадмия (что соответствует наименьшей сумме:  $I_1 + I_2$ ).

**Анионные КС.** Анионные комплексы d-элементов получены почти со всеми лигандами. Известны сульфидные ( $K_2WS_4$ ), тиосульфатные ( $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ ), цианидные, карбонильные, галидные КС, а также оксо-, гидроксо-, циано-, родано- и пероксокомплексы [8]. Для синтеза последних в зависимости от природы d-Э может быть необходима разная среда (кислая или щелочная):



**Катионные КС.** При растворении в воде солей, в которых d-элемент является катионом, образуются аквакомплексы. Их состав –  $\text{Э}(H_2O)_6^{n+}$ . (Лишь у Pd, Cu и Zn к.ч.=4). Молекулы воды, являясь лигандами среднего поля, дают, как правило, **высокоспиновые** КС [9]. Поэтому в октаэдрических аквакомплексах **прочность увеличивается** при заполнении электронами **межосевых** орбиталей ( $d_e$ ), ибо они **более низки** по энергии (рис. 5). При

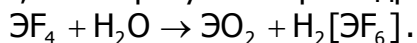
Кроме того, d-элементы могут давать **двойные** соли:  $M_2^I \text{Э}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Э}^{II}$  –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), а также т.н. **квасцы** [8]  $M^I \text{Э}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (здесь  $\text{Э}^{III}$  –  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и его аналоги). Более конкретная формула, например, калиевых квасцов (как показал рентгеноструктурный анализ):  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ . То есть они, как и обычные кристаллогидраты, например,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеют **ионную** решетку (вследствие координационной насыщенности ц.а.). И потому быстро растворяются в воде.

Из **галидных** комплексов для элементов начала декад устойчивы лишь фторидные, причем в подгруппах значение к.ч. закономерно увеличивается из-за роста  $r$  и валентности Э, а также вследствие вклада d- и f-сжатий в упрочнение связи Э – L :

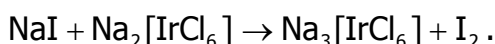


Для скандия и его аналогов (как результат их высокой **металличности**) устойчивость даже фторидных КС невелика<sup>1</sup>. И если  $[\text{ScF}_4]^-$  образуется в водном растворе при действии на  $\text{ScF}_3$  **любым** щелочным фторидом, то для более **металличного** лантана можно получить  $[\text{LaF}_6]^{3-}$  лишь при сплавлении  $\text{LaF}_3$  с самым **основным** фторидом  $\text{CsF}$ .

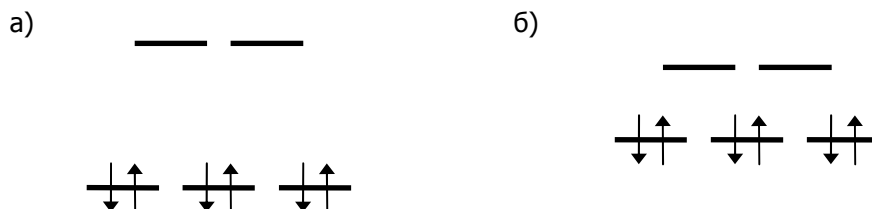
Начиная с ниобия и тантала, а в первой декаде – с Mn, кроме фторидных синтезированы и хлоридные комплексы состава:  $[\text{ЭCl}_6]^{n-}$ . Однако, например, для марганца фторидные КС прочнее – получены даже для Mn(II):  $[\text{MnF}_4]^{2-}$ , а хлоридные – лишь для Mn(IV)<sup>2</sup>:  $[\text{MnCl}_6]^{2-}$ . Устойчивее фторидные КС и для Fe(III):  $pK_{\text{нест.}}[\text{FeF}_6]^{3-}$  равно +16,1, а для  $[\text{FeCl}_4]^-$  – всего –0,85. Для аналогов железа фторидные КС настолько прочны, что образуются при гидролизе фторидов (как и в случае бора и кремния):



Напротив, для аналогов Co (несмотря на большую величину расщепления d-орбиталей в поле фторид-ионов (рис. 6)) более характерны **хлоридные** комплексы из-за **усиления  $\pi$ -дативных**<sup>3</sup> свойств элементов в подгруппах (как результат возрастания подвижности d-электронных пар вследствие все большего d-экранирования ядра). Причем в случае хлоридного КС даже у иридия (благодаря  $d_8$ -конфигурации) стабилизируется ст.ок. (+3):



Начиная с подгруппы никеля, образуются бромидные и иодидные КС, а фторидные становятся неустойчивыми (?), особенно для Pt(IV). А поскольку с увеличением номера периода растет вклад  $\pi$ -дативного взаимодействия, то комплексы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$  и  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  очень прочны – даже при действии нитрата серебра не разрушаются, а дают осадки, на-



**Рис.6.** Энергетическая диаграммы  $[\text{IrF}_6]^{3-}$  а)  $\Gamma^-$  - F-анионы б)  $\Gamma^-$  - Cl-анионы.

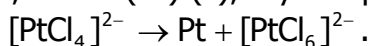
пример,  $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$  (это вещество желтого цвета, при нагревании краснеет, поэтому его

<sup>1</sup> Способность давать анионные комплексы – это проявление **неметаллических** свойств Э; и они тем менее выражены, чем меньше ЭО ц.а. А у элементов подгруппы скандия значение ЭО минимальны (среди d-элементов), а значит, наименьшая способность к образованию ковалентных (а не ионных) связей с L.

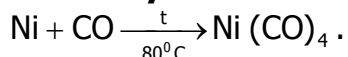
<sup>2</sup> Как правило: устойчивость комплексов (при прочих равных) тем больше, чем выше ст.ок. ц.а.

<sup>3</sup> Напоминаем:  $\pi$ -дативным называется донорно-акцепторное взаимодействие, при котором  $\pi$ -донором электронной пары является ц.а., а  $\pi$ -акцептором – лиганд.

можно использовать в качестве термокраски.) Хлоридный комплекс платины(II) менее устойчив, чем Pt(IV) (?), и уже при 20<sup>0</sup>С дисмутирует (при этом красный раствор желтеет):



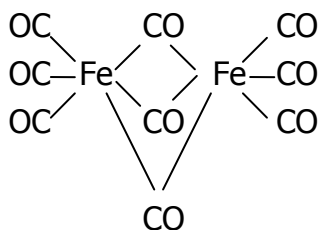
**Карбонильные и цианидные КС.** Частицы CO и CN<sup>-</sup> **изоэлектронны** и обе являются лигандами сильного поля **σ-донорного-π-акцепторного** типа [9]. Как следствие, наиболее прочные КС они образуют с d-М, имеющими НЭП на валентном уровне. Однако CO, в отличие от **отрицательно** заряженного CN<sup>-</sup>, как σ-донор слабее, а как π-**акцептор** сильнее, поэтому более прочные химические связи (чем CN<sup>-</sup>) дает с элементами в **нулевой** ст.ок. (в которой М имеет максимальное число НЭП):



Значения к.ч. в карбонильных КС определяются числом свободных валентных орбиталей (включая и p-подуровень) при условии **максимального** спаривания электронов<sup>1</sup>, поэтому каждой электронной конфигурации ц.а. отвечает свой **состав** комплекса, например: Cr(CO)<sub>6</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>. Если число **e** на валентном уровне ц.а. **нечетное**, то после спаривания электронов (под действием поля L) один **e** остается **неспаренным**, за счет чего образуются **кластеры** (т.е., напоминаем, соединения, имеющие связь М–М: V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>).

(Таким образом, все указанные карбонильные КС обладают диамагнитными свойствами.)

Двухядерные карбонилы синтезированы и для соединений с **четным** числом валентных электронов, в частности, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>:

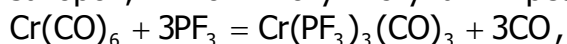


Получены также три-, тетра- и даже гексаядерные КС, например: Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>.

Эффективный заряд (δ) на атоме М в карбонильных КС **положителен** (?), в частности, в [Cr(CO)<sub>6</sub>] δ(Cr) = +0,4, но это меньше, чем, например, в CrCl<sub>3</sub> (δ(Cr) = +1,2). Получены также карбонилы, в которых ц.а. имеет **отрицательную** ст.ок.: Na[Mn(CO)<sub>5</sub>].

Карбонильные комплексы токсичны, растворимы в органических жидкостях, но не в воде (поэтому легко могут быть отделены от растворимых в ней примесей). Кроме того, моноядерные соединения довольно легко отделить от двухядерных, т.к. первые при об.у. - жидкости (т.пл. ≈ -20<sup>0</sup>С), а вторые – твердые (?), хотя и с низкой т.пл. ≈ 50 – 150<sup>0</sup>С.

При термическом разложении карбониллов (т.разл.(Ni(CO)<sub>4</sub>) = 180<sup>0</sup>С) получаются металлы (в порошкообразном состоянии) и оксид углерода(II). Так что реакции образования карбониллов можно использовать для получения особо чистых М, причем с регенерацией исходного реагента (CO). Кроме того, карбонилы применяют для нанесения металлических покрытий на поверхность изделий сложной формы, а также в качестве катализаторов, т.к. они могут вступать в реакции замещения:



а также участвовать в редокс-процессах:

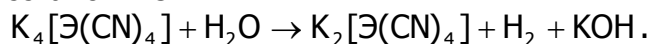


(при действии воды на последнюю соль образуется кислота H<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>).

Некоторые карбонилы, например, Fe(CO)<sub>5</sub> и Ni(CO)<sub>4</sub> дают взрывчатые смеси с воздухом.

<sup>1</sup> При этом электроны с s-орбитали переходят на d-подуровень.

Цианидные КС достаточно устойчивые образуются с d-Э в **положительной** ст.ок., но для Co, Ni, Pd они получены и в **нулевой** ст.ок.:  $K_4[Э(CN)_4]$ <sup>1</sup>, однако являются сильными восстановителями:



**Как результат** того, что  $CN^-$  – лиганд **сильного** поля, а значит, вызывает значительное расщепление d-орбиталей по энергии, является следующее:

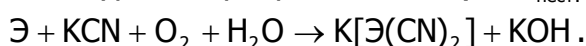
а) достаточно прочен тетраэдрический комплекс  $[Mn(CN)_4]^{2-}$  – единственный **низкоспиновый** для Mn(II);

б) Ru и Os стабилизируются в **нехарактерной** для них ст.ок. (+2), благодаря устойчивой конфигурации  $d^6d^0_\gamma$  в октаэдрическом поле лигандов  $CN^-$ . Однако Fe(II) **легче** переходит в Fe(III) при замене аквалигандов цианид-ионами (значение  $E^0$  при этом уменьшается с 0,77 до 0,36 В), что объясняется особой прочностью  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

в) резко повышаются **восстановительные** свойства Co(II) при переходе от его **высокоспинового** аквакомплекса к **низкоспиновому**  $[Co(CN)_6]^{4-}$  (с электронной конфигурацией  $d^6d^1_\gamma$ ), который окисляется даже водородом воды.

г) комплекс  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  имеет **квадратную** форму, а не тетраэдрическую (как все другие КС никеля(II) с к.ч. =4);

Кроме того, являясь лигандом  $\sigma$ -донорного- $\pi$ -акцепторного типа,  $CN^-$  образует с элементами **середины** и **конца** декад стабильные комплексы, которые на несколько порядков прочнее их аммиачных или фторидных КС. Это используется, например, в гидрометаллургии серебра и золота (их  $K_{\text{нест.}}(Э(CN)_2^-)$  равны  $8 \cdot 10^{-22}$  и  $5 \cdot 10^{-39}$ ):



Из полученных растворов М восстанавливают, используя, в частности, цинковую пыль.

## f-ЭЛЕМЕНТЫ

Это было море ошибок, и истина тонула в нем.

Ж. Урбэн об открытии f-элементов

### Лантаноиды

**Общая характеристика и получение.** Лантаноиды – это f-элементы первого ряда, вынесенного в низ таблицы. Их вместе с подгруппой скандия (вследствие большого сходства свойств) объединяют в семейство РЗЭ (**редкоземельных** элементов). Данное название не соответствует распространенности РЗЭ в природе, т.к. по кларку многие из них не уступают меди, сурьме или иоду (например, содержание церия –  $4 \cdot 10^{-3}\%$ ).

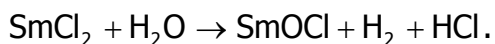
Название «РЗЭ» отражает то, что они очень рассеяны, хотя сопутствуют друг другу (чаще лантану и иттрию) в более чем 250 минералах, но доля в них соединений РЗЭ (даже суммарная) не превышает 5–10%.

Валентный электронный слой атомов лантаноидов:  $4f^{2-14}d^{0-1}6s^2$ , причем  $d^1s^2$  лишь у Gd и Lu, имеющих устойчивую конфигурацию f-подуровня ( $f^7$  и  $f^{14}$ , соответственно). А в остальных случаях наблюдается провал электрона с 5d-орбитали на 4f.

Однако **подвижность** провалившегося электрона обеспечивает реализацию для всех РЗЭ ст.ок. (+3). Если же провал электрона дополняет подуровень до  $f^7$  или  $f^{14}$  (Eu и Yb), а также  $f^6$  и  $f^{13}$  (Sm и Tm), то элемент образует соединения и в ст.ок. (+2), которые, однако, являются сильными восстановителями:

<sup>1</sup> Синтезированы восстановлением комплексов  $K_2[Э(CN)_4]$  с помощью калия в жидком аммиаке.





С другой стороны, стремление к конфигурации  $f^0$  и  $f^7$  обеспечивает стабильность церия и тербия (в меньшей степени, празеодима и диспрозия) в ст.ок. (+4). Но вещества, их содержащие, относятся к очень сильным окислителям. Так, в кислой среде  $E^0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}) = 2,90 \text{ В}$ . Даже для церия, наиболее устойчивого в ст.ок. (+4)  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ В}$ , т.е. выше, чем у  $\text{KMnO}_4$ ; но в случае гидроксидов имеем обратное:  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  уже под действием  $\text{O}_2$  воздуха переходит<sup>1</sup> в  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  ( $\text{ПР} = 10^{-50}$ ).

Итак, наиболее характерной и очень устойчивой для лантаноидов является ст.ок. (+3), в которой они образуют и природные соединения: фосфаты ( $\text{ЭРО}_4$ ), карбонаты и фториды (чаще в виде  $\text{ЭСО}_3\text{F}$ ). Вскрытие минералов, содержащих эти вещества, сравнительно несложный процесс. (Чаще используют серноокислотный метод их обработки.) Однако последующее **разделение** РЗЭ очень трудоемко и длительно. Например, осуществление его методом перекристаллизации требует около двух лет. Это объясняется чрезвычайной близостью свойств данных элементов, что явилось также причиной многочисленных заблуждений при их открытии. Так с 1878 г. по 1913 г. было «открыто» более 100 РЗЭ, хотя их всего 17 (вместе с подгруппой скандия)

Проблема разделения РЗЭ была решена лишь с помощью ионного обмена и многостадийной экстракции [7]. Но даже сейчас, если мишметалл (смесь редко-земельных металлов – РЗМ) стоит сравнительно дешево, то некоторые чистые М – дороже золота.

После разделения лантаноиды восстанавливают до металлов (из **оксидов** или **хлоридов** – конечных продуктов переработки природных минералов) в **неводной** среде с помощью  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  или электротока.

**Свойства простых и сложных веществ.** Слева направо **орбитальный** радиус лантаноидов, как правило, уменьшается вследствие f-сжатия (причем наиболее резко при переходе к Gd и к Lu, имеющих особую электронную конфигурацию атомов – см. выше). Как результат наблюдается увеличение **прочности** решетки металлов, а потому и их **т.пл.** (от  $800^\circ\text{C}$  у Ce до  $1670^\circ\text{C}$  у Lu). Исключение составляют  $\text{Eu}(4f^7 6s^2)$  и  $\text{Yb}(4f^{14} 6s^2)$ , при переходе к которым **металлический** радиус растет, и как следствие, **прочность** и **т.пл.** падают (?).

Радиусы трехзарядных **ионов** лантаноидов (в отличие от  $r$  их **атомов**) уменьшаются **монотонно**, результатом чего является следующее:

(1) снижение (небольшое) **восстановительной** способности металлов ( $E^0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}) = -2,48 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{Lu}^{3+}/\text{Lu}) = -2,25 \text{ В}$ ),

(2) падение **основности** соединений РЗЭ, в частности, **рост амфотерности** гидроксидов. Так,  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  и  $\text{Lu}(\text{OH})_3$ , как и  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , растворяются в щелочах, в то время как  $\text{Э}(\text{OH})_3$  в случае остальных РЗЭ реагируют со щелочами лишь при сплавлении.

(3) уменьшение **термостойкости** гидроксидов (к дегидратации) и снижение их **растворимости** в воде ( $\text{ПР}(\text{La}(\text{OH})_3) = 10^{-19}$ , а  $\text{ПР}(\text{Lu}(\text{OH})_3) = 10^{-24}$ ).

(4) понижение **значения к.ч.** элементов в их соединениях от  $10 \div 14$  в случае Ce до 6 у Lu. Причиной этого является **уменьшение** не только  $r$ , но и числа **свободных** f-орбиталей, которые обеспечивают акцепторные свойства РЗЭ при образовании ХС.

По **химической активности** редкоземельные металлы, имеющие значения  $I_1$ , равные всего  $5 \div 7 \text{ эВ}$ , уступают лишь ЩМ и ЩЗМ. При об.у. РЗМ реагируют со всеми галогенами. На воздухе их серебристо-белая поверхность, окисляясь, тускнеет, а выше  $200^\circ\text{C}$  они сгорают с образованием не только оксидов, но и нитридов. Обладают

<sup>1</sup> Благодаря склонности Ce(III) и Ce(IV) к взаимным переходам возможна фотохимическая реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  под действием солнечного излучения в растворе смеси перхлоратов Ce(III) и Ce(IV), подкисленном хлорной кислотой.

пирофорными свойствами (поэтому мишметалл, сплавленный для придания прочности с железом, используется в качестве кремней в зажигалках).

С водородом РЗМ дают гидриды состава от  $\text{ЭН}_2$  и до  $\text{ЭН}_3$ ; вытесняют водород из кислот (исключение составляют  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – из-за пассивации М малорастворимым продуктом реакции); с водой реагируют при небольшом нагревании (напомним: La – при об.у.); но со щелочами (в силу металличности) не взаимодействуют.

Отметим, что окраска соединений лантаноидов, в основном, определяется f – f-переходами электронов и зависит от **числа неспаренных e**. Так, у  $\text{Pr}^{3+}$  конфигурация –  $f^2$ , а у  $\text{Tm}^{3+}$  –  $f^{12}$ , что соответствует двум неспаренным электронам; это обеспечивает их соединениям **зеленую** окраску. Конфигурация же  $f^3$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ) и  $f^{11}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) – три неспаренных e – **красноватую** и т.д. Причем вещества, содержащие Э с **устойчивой** конфигурацией f-подуровня, **бесцветны**.

Применяют РЗМ (неразделенные) в металлургии как легирующий материал. Так, введение их в чугун придает ему свойства стали, а добавка 0,03% мишметала к плохо обрабатываемой хромо-никелевой (нержавеющей) стали увеличивает ее пластичность в десятки раз. Причем после термообработки сталь становится сверхтвердой (идет на изготовление зубных протезов), а также устойчивой к низкой температуре, поэтому рельсы для БАМ делали из такой стали.

Сплав  $\text{SmCo}_6$  – очень хороший материал для получения постоянных магнитов, которые при той же подъемной силе оказываются в 16 раз легче, чем железные, что позволяет, в частности, создавать миниатюрные моторчики.

Способность РЗМ хорошо поглощать газы используется в вакуумной технике. Благодаря введению их в стекло получают особо прозрачные линзы, а также материалы с необычным цветом, которые применяют в ювелирном деле. Стекло, содержащее Се, устойчиво к действию радиации, т.е. не мутнеет.

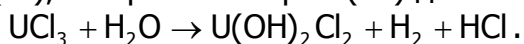
Соединения РЗЭ используют в лазерах; а иттрий, гадолиний и европий, обладающие люминофорными свойствами, – в трубках цветных телевизоров. На основе РЗЭ получены высокотемпературные сверхпроводники. Так,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (где  $x < 1$ ) сохраняет сверхпроводящие свойства до 95 К. Работают соединения РЗЭ и как катализаторы, в частности, при переработке нефти. Используют их также в медицине от болезней кожи, туберкулеза, в качестве антикоагулянтов крови и т.д.

## Актиноиды

К актиноидам относятся f-элементы 2-го ряда, т.е. полученные при заполнении электронами 5f-подуровня (после заполнения 7s-орбитали двумя электронами и одной 6d-орбитали одним электроном). Однако вследствие близости по энергии 6d- и 5f-подуровней электронные конфигурации атомов могут **изменяться** в зависимости от условий. Так, для первых четырех актиноидов (Th, Pa, U, Np) они варьируются от  $7s^2 6d^1 5f^n$  до  $7s^2 6d^{n+1} 5f^0$ , т.е. f-подуровень какую-то **часть** времени может быть полностью **свободным**. Для следующих двух (Pu и Am), наоборот, от  $7s^2 6d^1 5f^n$  до  $7s^2 6d^0 5f^{n+1}$ , т.е. **временно** может полностью **освободиться** d-подуровень. То есть происходит провал электрона с d- на f-подуровень (аналогично наблюдаемому у лантаноидов), ибо при движении от Th к Lr (по мере роста заряда ядра) энергия 5f-подуровня **снижается** не только **абсолютно**, но и **относительно** 6d-орбиталей.

Для Э, находящихся правее Am, конфигурации стабилизируются: Cm( $7s^2 6d^1 5f^7$ ), Bk( $7s^2 5f^9$ ). Как следствие, f-элементы, начиная с Bk и до Lr, становятся **близкими** по свойствам РЗЭ, в частности, устойчивыми в ст.ок. (+3). Остальные актиноиды тоже образуют соединения в этой же ст.ок., но они, кроме Am(III) и Cm(III) – сильные

восстановители. Так, Pu(III) (пятый в ряду) легко окисляется O<sub>2</sub> воздуха в водной среде до Pu(IV), а первые четыре Э(III) даже водородом воды, например:



В табл. 17 приведены значения **высших** ст.ок. актиноидов, а также наиболее **устойчивых**. Из анализа данных этой таблицы видно, что Э первой половины ряда имеют гораздо большее **разнообразие** ст.ок. по сравнению с **каиносимметричными** лантаноидами. Это объясняется большим радиусом атомов актиноидов, большим эффектом ЭАНЭУ и, в частности, **экранированием** ядра электронами 4f-подуровня.

Причем **высшая** ст.ок., вплоть до (+7) у Np, соответствует **числу** валентных электронов; а правее ее величина **снижается** (до (+3) у Cf) как результат f-сжатия.

По этой же причине значение **устойчивой** ст.ок. актиноидов совпадают с высшей лишь до U, а затем уменьшается до (+3) уже у Am. В случае U(VI) – получены не только оксид (UO<sub>3</sub>) и фторид (UF<sub>6</sub>), но и хлорид (UCl<sub>6</sub>); однако правее урана стабильность элементов в ст.ок. (+6) понижается, и для Pu(VI) известен лишь фторид, и то нестойкий.

Соединения в ст.ок. (+7) (ЭO<sub>5</sub><sup>3-</sup>) синтезированы для Np и Pu и даже для Am – взаимодействием ЭO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, например, с озоном. Но при подкислении они снова переходят в вещества, содержащие Э(VI), а Am(VII) – в Am(IV), соединения которого тоже являются сильными окислителями, в частности, при об.у. идет реакция:



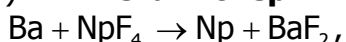
Аналогично ведет себя Pu(V), переходя в Pu(IV).

**Таблица 17.** Степени окисления актиноидов

Э	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
Высшая ст.ок.	+3	+4	+5	+6	+7	+7	+7	+4	+4	+3
Устойчив. ст.ок.	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+3	+3	+3

В устойчивых ст.ок. (табл. 17) актиноиды находятся и в природе. Однако в земной коре содержатся только U, Th и Pa (кларк 3·10<sup>-4</sup>, 6·10<sup>-5</sup> и 10<sup>-10</sup>%, соответственно); кроме того, в следовых количествах встречаются Np и Pu. Остальные Э получены искусственно с помощью ядерных реакций (за период с 1940 по 1961 г.).

Восстанавливают металлы **электролизом** расплавов их соединений (так получают U и Th) или **металлотермически**:



а также разложением:  $PaCl_5 \xrightarrow{t} Pa + Cl_2.$

Простые вещества актиноидов, как и РЗМ, химически достаточно активны. Они восстанавливают водород воды, с H<sub>2</sub> дают гидриды (ЭН<sub>2</sub> и ЭН<sub>3</sub>), окисляются O<sub>2</sub> и даже (но медленно) N<sub>2</sub> воздуха, при нагревании легко сгорают, образуя соединения в устойчивых ст.ок. (табл. 17).

В связанном состоянии актиноиды напоминают по свойствам элементы других групп, если имеют одинаковую с ними ст.ок. Так в (+3) они сходны с РЗЭ, в (+4) – с соединениями Ce(IV) и элементами IVБ группы, в (+5) – VB, а в (+6) – VIБ группы.

Однако во всех случаях соединения актиноидов являются **более** основными, чем соответствующих d-элементов и РЗЭ, благодаря **большему** их радиусу и **эффекту** ЭАНЭУ. Даже оксиды и гидроксиды Э в ст.ок. (+6) являются **преимущественно основными**. Они легко реагируют с кислотами, но дают при этом соли **диоксокатионов**, например: UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>1</sup>. Лишь соединения элементов в ст.ок. (+7),

<sup>1</sup> Диоксокатион устойчив благодаря тройной связи между U и каждым атомом кислорода, причем 3-я связь образована по донорно-акцепторному механизму.

например,  $\text{PrO}_2(\text{OH})_3$ , обладают **амфотерными** свойствами: растворяются не только в кислотах (давая оксокатионы  $\text{PrO}_2^{3+}$ ), но и в щелочах (образуя оксоанионы  $\text{PrO}_5^{3-}$ ).

Актиноиды и вещества, их содержащие, будучи **радиоактивными**, используются или как сырье для получения ядерного горючего (Th) или как само горючее (U и Pu) в атомной промышленности, а также в качестве источников излучения (в частности, нейтронного) для научных исследований. Кроме того, соединения Th(IV) применяются как катализаторы в органическом синтезе, а диоксид тория, обладающий высокой т.пл. и инертностью по отношению к расплавам металлов, – в качестве огнеупорного вещества.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Натура тем паче всего удивительна, что в простоте своей многохитростна, и от малого числа причин производит неисчислимые образы свойств ... и явлений.

М.В. Ломоносов

Истинный химик должен уметь доказывать познанное, т.е. дать ему объяснение.

Д.И. Менделеев

Подытоживая рассмотрение материала по химии элементов и их соединений, еще раз подчеркнем, что свойства Э и чрезвычайно богатая химия их простых и сложных веществ **зависят**, главным образом, от **строения атома**, которое определяется величиной **заряда ядра (Z)**, а значит, **числом электронов** в атоме. Таким образом Z определяет **электронную конфигурацию элемента в целом**, а, значит, кроме прочего, величину его **радиуса r** и **электронную конфигурацию валентного слоя (ЭКВС)**. А от ЭКВС зависит следующее:

а) возможные **степени окисления Э** в соединениях;

б) **валентность** элемента (в том числе его донорно-акцепторные свойства), в частности, наличие у атома возможности **упрочнять**  $\sigma$ -связи дополнительным  $\pi_{p-p}$ -перекрыванием (при сравнительно малом r) или  $\pi_{p-d}$ -связыванием (если имеется валентный d-подуровень);

в) способность **ослаблять ХС** или из-за **электронодефицитности** валентного слоя или в результате **отталкивающего** действия НЭП (особенно значительного при малом r).

В совокупности Z, r, а также ЭКВС определяют:

а) большую или меньшую ЭО элементов, следовательно, **тип и прочность** связей (и ХС, и ММС) в простых и сложных веществах, а значит, и структуру их решетки. От этого, в свою очередь, зависит **реакционная** способность соединений (как термодинамическая, так и кинетическая), их **растворимость**, способность быть **неэлектролитом** или **электролитом**; причем разной силы, а значит, и **кисотно-основные** свойства бинарных и более сложных веществ, в том числе КС;

б) значения потенциалов **ионизации** атомов элементов и энергий их **средства** к электрону; а это наряду с **соотношением** прочности связей в реагентах и продуктах определяет **редокс-активность** всех соединений Э.

Закончим же рассмотрение неорганической химии словами Н.С. Ахметова:

«В наши дни наблюдается новый этап развития химии, который направлен на создание наиболее экономичного и **экологически «чистого»** химического производства, используя в промышленных масштабах закономерности химических превращений **живой природы»**

и Линтона К. Колдуэлла:

**«Экологический кризис есть внешнее проявление кризиса ума и духа.** Не может быть большего заблуждения, чем трактовать его только как угрозу дикой природе и загрязнение.

Это частности! Наиболее же важным является то, что кризис касается нас самих и **ставит вопрос о том, что мы должны изменить в себе, чтобы выжить».**

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Неорганическая химия: в 3-х т. Т. 1-2: учебник для студ. Высш. Учеб. Заведений./под ред. Ю.Д.Третьякова: М.: Академия, 2004.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2002.
3. Угай Я.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1989.
4. Третьяков Ю.Д., Тамм М.Е. Физико-химические основы неорганической химии. – М. АКАДЕМА, 2004..
5. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1972, Т. I, II.
6. Некрасов Б.В. Основы неорганической химии. – М.: Химия, 1974. Т. I, II, III.
7. Николаева Р.Б., Казаченко А.С. Практикум по неорганической химии. Часть I. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
8. Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Казаченко А.С. Практикум по неорганической химии. Часть 2. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
9. Николаева Р.Б. Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть I. Теоретические основы химии. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
10. Популярная библиотека химических элементов. – М.: Наука, 1983. Т. I, II.
11. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991.
12. Вольский М.И. Усвоение атмосферного азота животными и растениями. – Горький, 1970.
13. Петрянов И.В. Самое необыкновенное вещество в мире. – М.: Педагогика, 1981.
14. Учение о периодичности. История и современность / под ред. Д.Н. Трифонова. – М.: Наука, 1981.
15. Корольков Д.В. Основы неорганической химии. – М.: Просвещение, 1982
16. Анаорганикум / под ред. Л. Кольдиц. – М.: Мир, 1984. Т. I. С. 645-651.
17. Зайцев О.С. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1983.
18. Хьюи Дж. Неорганическая химия. – М.: Химия, 1987.
19. Дей К., Сельбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: Химия, 1976.
20. Карапетьянц М.Х., Дракин Р.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981.
21. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Химия, 1971.
22. Карапетьянц М.Х., Дракин Р.И. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1978.
23. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969.
24. Крестов. Теоретические основы неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1982.
25. Кузьменко Н.В., Чуранов С.С. Общая и неорганическая химия. – М.: МГУ, 1977.
26. Николаева Р.Б. Химия: учебное пособие для учащихся 8 класса. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
27. Николаева Р.Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть I. Термодинамика и кинетика. Растворы. Электрохимия, – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
28. Николаева Р.Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть II. Химия элементов и их соединений, – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
29. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. – Л.: Химия, 1977.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ВОДОРОД.....</b>	<b>4</b>
Свойства и применение.....	4
Распространенность и получение водорода. Водородная энергетика.....	7
<b>ГАЛОГЕНЫ.....</b>	<b>8</b>
Общая характеристика.....	8
Простые вещества.....	9
Галогениды водорода.....	11
Кислородосодержащие соединения фтора.....	12
Кислородосодержащие соединения аналогов фтора.....	13
Галиды галогенов.....	17
Фторид-оксиды галогенов.....	18
<b>ХАЛЬКОГЕНЫ.....</b>	<b>18</b>
Общая характеристика.....	18
Простые вещества.....	19
Халькогениды водорода.....	23
Перхалькогениды.....	24
Кислородосодержащие соединения.....	25
Галиды и оксид-галиды.....	30
Экологический аспект переработки сульфидных руд.....	31
<b>ПОДГРУППА АЗОТА.....</b>	<b>31</b>
Общая характеристика.....	31
Простые вещества.....	32
Соединения с водородом.....	34
Гидразин и гидроксилламин.....	35
Кислородосодержащие соединения.....	36
Удобрения. Проблема связывания азота.....	40
Азиды.....	41
Сульфиды.....	41
Галиды и оксидгалиды.....	42
<b>IV ГРУППА P-ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>42</b>
Общая характеристика.....	42
Простые вещества.....	43
Соединения с водородом.....	46
Соединения с металлами.....	47
Кислородосодержащие соединения.....	48
Углекислый газ. Использование и проблемы.....	51
Силикатное стекло.....	51
Галиды.....	52
Сульфиды.....	54
Азотсодержащие соединения p-элементов IV группы.....	55
<b>III-ГРУППА P-ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>56</b>
Общая характеристика.....	56
Нахождение в природе и получение простых веществ.....	56
Физические свойства простых веществ.....	57
Применение алюминия. Сплавы.....	58
Химические свойства простых веществ.....	58
Соединения с водородом.....	59
Кислородосодержащие соединения.....	60
Галиды.....	62
Соединения бора с азотом.....	62

<b>S-ЭЛЕМЕНТЫ</b> .....	<b>63</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	63
СОЕДИНЕНИЯ S-ЭЛЕМЕНТОВ .....	65
<b>БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ</b> .....	<b>67</b>
<b>НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ</b> .....	<b>69</b>
<b>D-ЭЛЕМЕНТЫ</b> .....	<b>71</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	71
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ .....	72
ПОЛУЧЕНИЕ D-МЕТАЛЛОВ .....	73
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	73
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	75
КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	79
СОЛИ D-ЭЛЕМЕНТОВ.....	84
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....	84
<b>F-ЭЛЕМЕНТЫ</b> .....	<b>88</b>
ЛАНТАНОИДЫ.....	88
АКТИНОИДЫ .....	90
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	<b>92</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	<b>93</b>

Учебное пособие

Николаева Раиса Борисовна

Сайкова Светлана Васильевна

Неорганическая химия, в двух частях. Часть 2. Химия элементов и их соединений

Лицензия ЛР № 020372 от 29.01.97

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка

Подписано в печать

Бумага тип.

Усл.печ.л.

Тираж ... экз.

Печать офсетная.

Уч.-изд.л.

Заказ

Цена договорная.

Формат ....

Редакционно-издательский центр Сибирского федерального университета.

660041, Красноярск, пр. Свободный 79