

И.Е.Шиманович, М.Л.Павлович, В.Ф.Тикавый, П.М.Малашко
ОБЩАЯ ХИМИЯ В ФОРМУЛАХ, ОПРЕДЕЛЕНИЯХ, СХЕМАХ

Учебное пособие для студентов нехимических специальностей вузов. В виде определений, формул, схем, уравнений, таблиц излагаются основные положения современного курса общей химии.

Может быть использовано преподавателями средних школ, абитуриентами, учащимися техникумов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Раздел первый. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ	
Глава 1. Основные химические понятия и законы	5
1.1. Предмет химии	5
1.2. Атомно-молекулярное учение	6
1.3. Основные стехиометрические законы химии	9
1.4. Законы газового состояния	12
Глава 2. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ	14
2.1. Общие положения химической номенклатуры	16
2.2. Простые вещества	17
2.3. Сложные вещества	18
Глава 3. Строение атома	32
3.1. Ядро	32
3.2. Электронная оболочка атомов	34
Глава 4. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	41
4.1. Периодический закон Д. И. Менделеева	41
4.2. Структура периодической системы элементов	41
4.3. Периодичность свойств химических элементов	46
Глава 5. Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие	51
5.1. Природа химической связи	51
5.2. Ковалентная связь	52
5.3. Ионная связь	71
5.4. Металлическая связь	72
5.5. Межмолекулярное взаимодействие	73
5.6. Водородная связь	75
Глава 6. Строение вещества в конденсированном состоянии	77
6.1. Кристаллическое состояние	77
6.2. Форма кристаллов	81
6.3. Зонная теория проводимости кристаллов	84
6.4. Дефекты в реальных кристаллах	87
6.5. Жидкое состояние	88
6.6. Аморфное состояние	89
Глава 7. Энергетика химических реакций	89
7.1. Внутренняя энергия, энтальпия и тепловой эффект реакции	90
7.2. Стандартные условия и стандартное состояние. Стандартная энтальпия образования	92

7.3. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Энергия связи	95
7.4. Энтропия	97
7.5. Изобарно-изотермический потенциал и направление химических реакций	99
Глава 8. Основы химической кинетики	102
8.1. Понятие скорости химической реакции. Факторы, влияющие на скорость	102
8.2. Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции	104
8.3. Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции	106
8.4. Катализ	108
8.5. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие	109
8.6. Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	114
Глава 9. Растворы	115
9.1. Способы выражения состава растворов	115
9.2. Растворимость	118
9.3. Разбавленные растворы неэлектролитов	119
9.4. Растворы электролитов	121
9.5. Современные представления о природе кислот и оснований	134
Глава 10. Окислительно-восстановительные процессы	136
10.1. Теория окислительно-восстановительных реакций	136
10.2. Электродные потенциалы и электрохимические процессы в растворах	142
10.3. Электролиз	155
Глава 11. Комплексные соединения	160
11.1. Основные положения координационной теории	160
11.2. Классификация комплексных соединений	162
11.3. Номенклатура комплексных соединений	164
11.4. Краткие положения теории координационной связи	167
11.5. Устойчивость комплексных соединений	170
Раздел второй. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	
ЧАСТЬ 1 ХИМИЯ s- И p-ЭЛЕМЕНТОВ	
Глава 12. Элементы группы IA	173
12.1. Атомные характеристики элементов	175
12.2. Простые вещества	177
12.3. Бинарные соединения	179
12.4. Гидроксиды и их производные	183
12.5. Применение и биологическая роль	184
Глава 13. Элементы группы IIA	187
13.1 Атомные характеристики элементов	189
13.2. Простые вещества	191
13.3. Бинарные соединения	194
13.4. Гидроксиды и их производные	198
13.5. Применение и биологическая роль	200
Глава 14. Элементы группы IIIA	203

14.1. Атомные характеристики элементов	204
14.2. Простые вещества	205
14.3. Бинарные соединения	208
14.4. Гидроксиды и их производные	211
14.5. Применение и биологическая роль	214
Глава 15. Элементы группы IVA	215
15.1. Атомные характеристики элементов	216
15.2. Простые вещества	218
15.3. Бинарные соединения.	223
15.4. Гидроксиды и их производные	226
15.5. Применение и биологическая роль	228
Глава 16. Органические соединения	
16.1. Принципы классификации и номенклатуры органических соединений	229
16.2. Изомерия	234
16.3. Типы органических реакций	235
16.4. Электронные эффекты	239
16.5. Углеводороды	273
16.6. Галогенопроизводные углеводородов	277
16.7. Кислородсодержащие органические соединения	
16.8. Азотсодержащие соединения	301
16.9. Гетероциклические соединения	311
Глава 17. Элементы группы VA	317
17.1. Атомные характеристики элементов	318
17.2. Простые вещества	319
17.3. Бинарные соединения	323
17.4. Гидроксиды и их производные	336
17.5. Применение и биологическая роль	343
Глава 18. Элементы группы VIA	344
18.1. Атомные характеристики элементов	346
18-2. Простые вещества	348
18.3. Бинарные соединения.	352
18.4. Гидроксиды и их производные	358
18.5. Применение и биологическая роль	365
Глава 19. Элементы группы VIIA	367
19.1. Атомные характеристики элементов	369
19.2. Простые вещества	370
19.3. Бинарные соединения	375
19.4. Гидроксиды и их производные	382
19.5. Применение и биологическая роль	387
Г л а в а 20. Элементы группы VIIIA	389
20.1. Атомные характеристики элементов	390
20.2. Простые вещества	391
20.3. Бинарные соединения	392
20.4. Гидроксиды и их производные	394
20.5. Применение и биологическая роль	395

ЧАСТЬ II. ХИМИЯ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 21. Элементы группы IV	396
21.1. Атомные характеристики элементов	397
21.2. Простые вещества	398
21.3. Бинарные соединения	401
21.4. Гидроксиды и их производные	405
21.5. Применение и биологическая роль	408
Глава 22. Элементы группы IVB	409
22.1. Атомные характеристики элементов	410
22.2. Простые вещества	410
22.3. Бинарные соединения	413
22.4. Гидроксиды и их производные	418
22.5. Применение и биологическая роль	420
Глава 23. Элементы группы IIIB	422
23.1. Атомные характеристики элементов	423
23.2. Простые вещества	424
23.3. Бинарные соединения	426
23.4. Гидроксиды и их производные	428
23.5. Применение и биологическая роль	429
Глава 24. Лантаниды (РЗЭ)	430
24.1. Атомные характеристики элементов	432
24.2. Простые вещества	433
24.3. Бинарные соединения	436
24.4. Гидроксиды и их производные	437
24.5. Применение и биологическая роль	439
Глава 25. Actinides	440
25.1. Атомные характеристики элементов	442
25.2. Простые вещества	444
25.3. Бинарные соединения	447
25.4. Гидроксиды и их производные.	448
25.5. Применение и биологическая роль	450
Глава 26. Элементы группы IVB	450
26.1. Атомные характеристики элементов	451
26.2. Простые вещества .	452
26.3. Бинарные соединения	455
26.4. Гидроксиды и их производные	456
26.5. Применение и биологическая роль	458
Глава 27. Элементы группы VB	459
27.1. Атомные характеристики элементов	460
27.2. Простые вещества	461
27.3. Бинарные соединения	464
27.4. Гидроксиды и их производные	466
27.5. Применение и биологическая роль	468
Глава 28. Элементы группы VIB	468
28.1. Атомные характеристики элементов	469

28.2. Простые вещества	470
28.3. Бинарные соединения	473
28.4. Гидроксиды и их производные	476
28.5. Применение и биологическая роль	479
Глава 29. Элементы группы VIIВ	480
29.1. Атомные характеристики элементов	481
29.2. Простые вещества	482
29.3. Бинарные соединения	485
29.4. Гидроксиды и их производные	487
29.5. Применение и биологическая роль	489
Глава 30. Элементы группы VIIIВ	490
30.А. Семейство железа	490
30.А.1. Атомные характеристики элементов	491
30.А.2. Простые вещества	492
30.А.3. Бинарные соединения	494
30.А.4. Гидроксиды и их производные	496
30.А.5. Применение и биологическая роль.	498
30.Б. Платиновые металлы	500
30.Б.1. Атомные характеристики элементов	502
30.Б.2. Простые вещества	503
30.Б.3. Бинарные соединения	506
30.Б.4. Гидроксиды и их производные	507
30.Б.5. Применение и биологическая роль	509
Рекомендуемая литература	510
Предметный указатель	511

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадрит 173	Актиний см. Скандий
Аденин 315	Актиниды 440 и сл.
Азот 317 и сл.	атомы
атом	строение 441
строение 318	характеристики 442
характеристики 318	бинарные соединения 447
бинарные соединения 323	гидроксиды и их производные
гидроксиды и их производные	448
336	применение 450
применение 343	способы получения 446
способы получения 320	физические свойства 444
физические свойства 319	химические свойства 440
химические свойства 32)	Акцептор
Аквакомплексы 162	— протона 134
Аксиальные заместители 250	— электронных пар 65, 135
Активированный комплекс 106	Аланья 306
Активные частицы 106	Алкадиены

- номенклатура 258
 - получение 260
 - применение 261
 - физические свойства 260
 - химические свойства 260
 - Алканы
 - изомерия 239
 - номенклатура 239
 - получение 242
 - применение 246
 - физические свойства 242
 - химические свойства 245, 246
 - Алкены
 - изомерия 251, 253
 - номенклатура 251, 253
 - получение 253
 - применение 256—258
 - физические свойства 253
 - химические свойства 254—256
 - Алкины
 - номенклатура 262
 - физические свойства 263
 - химические свойства 265, 266
 - Аллотропия 17
 - Алмаз 218, 220
 - Альдегид(ы)
 - номенклатура 284, 285
 - получение 285
 - применение 287
 - физические свойства 285, 286
 - химические свойства 286, 287
 - валериановый 286
 - капроновый 286
 - масляный 286
 - муравьиный см. Формальдегид
 - пропеновый 285, 286
 - уксусный см.
- Ацетальдегид
 - энантиомерный 286
 - Альдольная конденсация 287
 - Алюминаты 212
 - Алюминий 203 сл.
 - атом
 - строение 204
 - характеристики 204
 - бинарные соединения 208
 - гидроксиды и их производные 211
 - применение 214
 - способы получения 206
 - физические свойства 205
 - химические свойства 207
- Амблигонит 173
 - Америций см. Актиниды
 - Амилоза 299
 - Амилопектин 300
 - Аминокислоты 305 и сл.
 - заменимые 308
 - изомерия 305, 306
 - незаменимые 308, 309
 - номенклатура 305, 306
 - получение 306
 - применение 308, 309
 - физические свойства 306, 307
 - химические свойства 307
 - Амины
 - изомерия 303
 - номенклатура 303
 - получение 303, 304
 - применение 308
 - физические свойства 304
 - химические свойства 304, 306
 - Аммиак 323, 324
 - Аммиакаты 162
 - Амфолиты 134
 - Анатаз см. Рутил
 - Ангидрид(ы) 20
 - уксусный 292, 294
 - Англезит 215
 - Анизотропия 77
 - Анилин 304, 305
 - Анионы 121
 - Анод 149, 155
 - Анортит 187
 - Антимонит 317
 - Антинейтрино 33
 - Антрацен 269
 - Аргенит 396
 - Аргиродит 215
 - Аргон см. Гелий

- Арены
 изомерия 266
 номенклатура 266
 получение 267
 применение 272
 физические свойства 267—269
 химические свойства 270—272
- Ароматические соединения 230
— углеводороды см. Арены
- Арсенопирит 317
- Арсин 324
- Астат см. Галогены
- Атом(ы) 6, 32
 масса, определение 7
 радиус 46
 строение 32
- Атомная(ый) единица массы 7.
— масса 7
— номер 32
- Атомные орбитали 35, 38
— — вырожденные 38 гибридизация 61
— — несвязывающие 63
- Аурипигмент 317
- Ацетальдегид 286, 287
- Ацетил хлористый 281—292
- Ацетилен
 получение 263
 применение 265, 266
- Ацетилениды металлов 265
- Ацетон 289
- Ацетофенон 289, 290
- Ацидокомплексы 162
- Бадделеит 451
- Барий см. Кальций
- Барит 187
- Бастнезит 422
- Белки 310 и сл.
— глобулярные 310
 денатурация 311
 классификация 310
 структура 310, 311
— фибриллярные 310
- Белый фосфор 319
- Бензальдегид 272, 286, 287
- Бензилхлорид 274, 275
- Бензол 267, 268, 272, 283
- Бензолсульфоокислота 272
- Берилл 187
- Бериллий см. Кальций
- Берклий см. Актиниды
- Бетаины 307
- Бисмит 317
- Бифенил 268
- Блеск висмутовый см. Висмутин
- Блеск сурьмяный см. Антимонит
- Бокситы 203, 206
- Бор см. Алюминий
- Боразон 211
- Бораны 23, 208
- Браунит 481
- Брегитт 500
- Бром см. Галогены
- Броматы 382
- Брукит см. Рутил
- Бутадиен-1,3 259
- Бутан 243, 247
- Бутанолы 278, 279
- Бутанон 289
- Бура 203
- Вакансии 87
- Валентность 54, 55
— координационная 160
- Валентная(ый) схема 65
— угол 52
- Ванадаты 466
- Ванадий 459 сл.
 атом
 строение 460
 характеристики 460
 бинарные соединения 464
 гидроксиды и их производные 466
 применение 468
 способы получения 462
 физические свойства 461
 химические свойства 462
- Ванадинит 459
- Ванадиды 466
- Ван-дер-Ваальса силы 73
- Вещество 5
— простое 14

- сложное 14
- Взаимодействие
 - дисперсионное 75
 - индукционное 73
 - ориентационное 73
- Винилацетат 266
- Винилацетилен 266
- Винилхлорид 266, 275, 277
- Висмут см. Азот
- Висмутин 317
- Висмутит 317
- Висмутовая охра см. Бисмит
- Висмутовый блеск см. Висмутин
- Витерит 187
- Внешняя среда 89
- Внутрикомплексные соединения 162
- Вода
 - диссоциация 126
 - ионное произведение 127
 - константа диссоциации 126
 - криоскопическая константа-120
 - строение молекулы 52, 60, 63
 - физические свойства 353
 - химические свойства 352
 - эбулиоскопическая константа 120
 - электролиз 156
- Водород 367 и сл.
 - атом
 - строение 368
 - характеристики 369
 - бинарные соединения 375
 - применение 386
 - способы получения 372
 - физические свойства 370
 - химические свойства 373
- Водородная связь 75
- Водородный показатель 127
- Волластонит 187
- Волновая функция 35, 66
- Вольфрам см. Хром
- Вольфраматы 476, 478
- Вольфрамит 469
- Восстановители 137, 138
- Восстановление 137
- Второе начало термодинамики 98
- Вулканизация каучука 261
- Высаливание 119
- Выход по току 159
- Вюрца синтез 242
- Гадолиний см. Лантаниды
- Гадолинит 422
- Газы природные 241
- Галенит 215
- Галлаты 212
- Галлий см. Алюминий
- Галлит 203
- Галмей 409
- Галогениды 19
- Галогенопроизводные углеводов
 - 273 и сл.
 - изомерия 273
 - получение 273, 274
 - применение 277
 - физические свойства 274, 275
 - химические свойства 274, 276
- Галогены 367 и сл.
 - атомы
 - строение 368
 - характеристики 369
 - бинарные соединения 375
 - гидроксиды и их производные 382
 - применение 386
 - способы получения 371
 - физические свойства 370
 - химические свойства 372
- Гафнаты 456
- Гафний см. Титан
- Гафнил 456
- Гаусманит 481
- Гексаметилендиамин 294, 304
- Гелий 389 и сл.
 - атом
 - строение 390
 - характеристики '390
 - бинарные соединения 392
 - гидроксиды и их производные 394
 - применение 395
 - способы получения 392
 - физические свойства 391

- химические свойства 392
- Гематит 490
- Гемоглобин 163, 312
- Гептан 247
- ГерманатъГ 226
- Германий 215 и сл.
 - атом
 - строение 216
 - характеристики 216
- бинарные соединения 223
- гидроксиды и их производные 226
- применение 228
- способы получения 220
- физические свойства 218
- химические свойства 220
- Германит 215
- Германиты 226
- Гессит 344
- Гетероауксин 314
- Гетерополисоединения 164
- Гетероциклические соединения 229, 311 и сл.
 - — конденсированные 314
 - — пятичленные 311, 312
 - — шестичленные 313
- Гидразин 323
- Гидратация 115
- Гидраты 31
- Гидриды -22
- Гидроксиды 24
- Гидроксилapatит 317
- Гидроксоаураты 404, 406
- Гидроксокупраты 404, 406
- Гидроксохромиты 477
- Гидролиз солей 130
 - — по аниону 131
 - — по катиону 131
 - — по катиону и аниону 131
 - константа 132
 - — необратимый 132
 - степень 132
- Гидрохинон 282, 284
- Гипобромиты 382
- Гипоiodиты 382
- Гипоманганаты 487
- Гипоренаты 487
- Гипосульфит 403
- Гипохлориты 382
- Гипс 187, 344
- Гистидин 308
- Глауберова соль см. Мирабилит
- Глинозем 206
- Глицерин 279, 296
- Глицин 308
- Глюкоза 235, 297, 298, 300
- Гольмий см. Лантаниды
- Гомолитические реакции 236
- Гомологическая(ий) разность 230
 - ряд 230
- Графит 218
 - белый 211
- Гринокит 409
- Гуанин 315
- Давление
 - осмотическое 120
 - газа 13
 - — парциальное 14
 - пара над раствором 119
- Двойной электрический слой 143
- Дентантность 161
- Диаграмма
 - энергетическая орбиталей 69
 - энтальпийная 96
- Дивинил см. Бутадиен-1,3
- Динитробензол-1,3 302
- Диполь 58 длина 58
 - индуцированный 74
 - мгновенный 75
- электрический момент 58
- Дислокации 88
- Диспрозий см. Лантаниды
- Диссоциация электролитическая 121
 - — вторичная 170
 - константа 123
 - — первичная 170
 - степень 122
 - истинная 123
 - кажущаяся 123
 - — ступенчатая 124
- Дисульфаты 361
- Дисульфиты 361

- Дифосфан 323
Дихлордифторметан 277
Дихлорметан 275, 277
Дихлорэтаны 275, 277
Дихроматы 477
Диэлектрики 84
Диэтиловый эфир 281
Длина связи 52
Доломит 187
Донор
— протона 134
— электронных пар 55, 135
Европий см. Лантаниды
Железо 490 и сл.
 атом
 строение 491
 характеристики 491
 бинарные соединения 494
 гидроксиды и их производные 496
 применение 497
 способы получения 493
 физические свойства 492
 химические свойства 493
Жиры 295
 гидролиз 296
Закон(ы)
— Авогадро 12
— Бойля — Мариотта 13
— Ваит-Гоффа 120
— Гей-Люссака 13
— Генри 118
— Гесса 95
— действующих масс 104
— объединенный газовый 13
— обтемных отношений 12
— парциальных давлений 14
— периодический Д. И. Менделеева 41
— постоянства состава 10
— Рауля
— — второй 120
— — первый 119
— разбавления Оствальда 124
— сохранения
— — массы 9
— — энергии 91
— стехеометрические 9
— Фарадея 158
— эквивалентов 11
Заряд
— комплексного нона 161
— эффективный 58
Золото см. Медь
Зона
— валентная 84
— запрещенная 84
— проводимое» 84
— энергетическая 84
Изобары 33
Изомерия
— геометрическая 235
— динамическая 235
— оптическая 235
— пространственная 235
— структурная 234 .
Изоморфизм 81
Изопентан 243
Изополисоединения 164
Изопрен 259, 260
Изотоны 33
Изотопы 32
Изотропия 88
Изоэлектрическая точка 307
Ильменит 451
Ингибиторы см. Катализаторы
 отрицательные
Индаты 212
Индиго 314
Индий см. Алюминий
Индикаторы 127
Индит 203
Индол 314
Интерметаллиды 23
Иод см. Галогены
Иодаты 382
Ион(ы) 71, 121
 радиус 47
Ионизация см. Диссоциация
 электролитическая
Иридий см. Платиновые металлы
Иттербий см. Лантаниды

- Иттрий см. Скандий
Кадмий см. Цинк
Калаверит 396
Калий см. Натрий
Калиевый полевой шпат см.
Ортоклаз
Калифорний см. Актиниды
Кальций 187 и сл.
атом
строение 188
характеристики 189
бинарные соединения 194
гидроксиды и их производные 198
применение 200
способы получения 192
физические свойства 191
химические свойства 192
Кальцит 187
Каменная соль 173
Капрон 309
Карбиды 22, 225 Харбин 218
Карбоциклические соединения 229
Карналлит 173, 187
Касситерит 215
Катализ 108
— гетерогенный 109
— гомогенный 109
Катализаторы 109
— отрицательные 109
— положительные 109
Катионы 121
Катод 149, 155
Каучуки синтетические 261
Квантовая механика 34
— ячейка 40
Квантовое число 35
— — главное 35
— — магнитное 36
— — орбитальное 36
— — спиновое 38
Кериит 203
Кетоны
изомерия 287, 288
номенклатура 287
применение 289, 290
физические свойства 288, 289
химические свойства 288, 289
Киноварь 409
Кислород см. Сера
Кислота(ы)
диссоциация 122
определение 25
основность 25
сила 123
сопряженная 134
по теории
протонной 134
электролитической
диссоциации 122
электронной 135
— адипиновая 293, 294
— азотистая 336
— азотнстоводородная 323
— азотная 336
— антралиловая 309
— аспарагиновая 308
— бензойная 290, 293
— борная 212
— бромоватая 382
— бромноватистая 382
— бромоводородная 375
— валериановая 293
— вольфрамовые 476, 478
— гидроксотрихлорозолотая 403
— глутаминовая 308
— глутаровая 293
— двундсерная 363
— двусерная 363
— дезоксирибонуклеиновая (ДНК)
315
— дифосфорная 337
— дихромовая 477
— железистая 496
— железная 497
— йодная 382
— йодноватая 378, 382
— иодноватистая 382
— иодоводородная 375
— карбоновые 290
номенклатура 290
получение 290

- применение 290
- производные 294
- физические свойства 291, 293
- химические свойства 290
- каприловая 293
- каприновая 293
-
- Каро 363
- малоновая 293
- маргариновая 293
- масляная 293
- молибденовые 476, 478
- мононадсерная 363
- муравьиная 290, 292, 293
- мышьяковая 337
- мышьяковистая 337
- паладистая 500
- пальмитиновая 293
- пероксомоноксерная 363
- пиросерная см. Двусерная
- пирофосфорная см. Дифосфорная
- плавиковая 375
- полисерные 362
- политионовые 26, 361
- пролиоиовая 293
- рибонукленновые 315
- селениста» 358
- селеновая 359
- серная 359
 - получение 359
 - контактный способ 359
 - нитрозный способ 359
 - химические свойства 360
- сернистая 358
- соляная 375
 - получение 376
 - химические свойства 376
- стеариновая 293
- сурьмяная 337
- теллуристая 358
- теллуровая 359
- тетраборная 213
- тетратиоиовая 362
- технециевая 488
- тиосерная 362
- титановая 456
- трисерная 363
- трисульфоновая 362
- уксусная 291—293
- фосфористая 337
- фосфорная 336
- фосфорноватистая 337
- фталевые 293, 294
- хлористая 382
- хлорная 382
- хлорноватая 382
- хлорноватистая 382
- хромистая 477
- хромовая 477
- циркониевая 456
- щавелевая 279—293
- энантовая 293
- янтарная 293
- Кластеры 164
- Клатраты 83, 392
- Клетчатка 290, 300
- Кобальт см. Железо
- Кобальтин 490
- Колумбит 459
- Комплексы 160
 - анионные 161
 - катионные 161
 - нейтральные 161
- Комплексные соединения 160
- ионы 160
- классификация 162
 - — кластерные 164
 - — многоядерные 164, 167
 - номенклатура 164
 - — одноядерные 163
 - — смешанного типа 162
 - устойчивость 170
 - — циклические (хелатные) 162
- Комплексообразователь 160'
- Константа
 - Генри 119
 - гидролиза 132
 - диссоциации 123
 - криоскопическая 120
 - нестойкости комплекса 170
 - скорости реакции 104
 - устойчивости комплекса 170

— химического равновесия 111
— эбулиоскопическая 120
Конформации
— алканов 244
— циклоалканов 250
Концентрация раствора
— — массовая 117
— — молярная 116
— — — вещества эквивалента 117
— эффективная (кажущаяся) 123
Координационная^) валентность 160
— емкость 161
— сфера 160
— теория 160
— число 65, 160
Красный фосфор 319
Кратность связи 57, 70
Крахмал 299
Крезолы 282, 284
Кремнезем 215
Кремний см. Германий
Кремнийтермия 483
Креимерит 396
Криолит 203
Криптон см. Гелий
Кристаллы 77 и сл.
 дефекты 87
 точечные 87
 по Френкелю 88
 по Шоттки 88
— смешанные 81
Кристаллогидраты 31
Кристаллография 81
Крокоит 469
—Крукезит 203
Ксенаты 395
Ксенон см. Гелий
Ксенотим 422
Ксилолы 268
Коэффициент
— активности 123
— растворимости 118
— температурный скорости реакции
 106
Кумол 268, 272, 283
Куперит 500

Курчатовый см. Титан
Кучерова реакция 285
Кюри см. Актиниды
Лантан см. Скандий
Лантаниды 430 и сл.
 атомы
 строение 431
 характеристики 432
 бинарные соединения 436
 гидроксиды и их производные
 437
 применение 439
 способы получения 435
 физические свойства 433
 химические свойства 435
Лиганды 64, 160, 161
— мостиковые ю4
Лизин 309
Лимонит 490
Литий см. Натрий
Лорандит 203
Лоуренсий см. Актиниды
Лютеций см. Лантаниды
Магнезит 187
Магнетит 490
Магний см. Кальций
Магнохромит 469
Малахит 396
Мальтоза 299
Манганиты 487
Манганаты 487
Марганец 480 и сл.
 атом
 строение 481
 характеристики 481
 бинарные соединения 485
 гидроксиды и их производные
 487
 применение 488
 способы получения 483
 физические свойства 482
 химические свойства 483
Марковникова правило 255
Массовое число 32
Материя 5
Медный блеск 396

- Медный колчедан см. Халькопирит
Медь 396 и сл.
 атом
 строение 397
 характеристики 397
бинарные соединения 401
гидроксиды и их производные 405
применение 407
способы получения 399
физические свойства 398
химические свойства 399
- Менделеев см. Актиниды
Метабораты 213
Метаванадаты 466
Металлы
 атомный радиус 47
— платиновые 500 и сл.
 структура 78
— щелочноземельные см. Кальций
— щелочные см. Натрий
Метамерия 235
Метан 241, 243, 244, 246
Метаниобаты 466
Метанол 278, 279, 282
Метатанталаты 466
Метиламин 301
Метионин 309
Метод
— валентных связей 54, 167
— гидрометаллургический 399, 412
— ионно-электронный 139
— линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) 66
— молекулярных орбиталей 66, 170
— пирометаллургический 399, 411
— полуреакций 139
— электронного баланса 140
— цианидный 399
Мирабилит 73
Молекула(ы) 7
— активные 102
 геометрическая структура 60
 масса 8
— неполярные 57
— полярные 58
- Молекулярная масса 8
 определение 120
Моль 8
Молярная(ый) масса 8
 определение 120
— — эквивалента 11, 117
— объем 12
Молибдаты 476, 478
Молибден см. Хром
Молибденит 469
Молибдит 469
Монацит 422, 430
Моносахариды 297 и сл.
 пиранозные формы 298
Мыла 296
Мышьяк см. Азот
Мышьяковый колчедан см. Арсенопирит
Надпероксиды 181, 350
Названия веществ
— — минералогические 16
— — систематические 16
— — специальные 16
— — традиционные 16
— — тривиальные 16, 230
Найлон 293, 305
Настуран 440
Натрий 173 и сл.
 атом
 строение 174
 характеристики 175
 бинарные соединения 179
 гидроксиды и их производные 183
 применение 184
 способы получения 178
 физические свойства 177
 химические свойства 178
Нафталин 269, 273
Нейтрино 33
Нейтрон 32
Неодим см. Лантаниды
Неон см. Гелий
Неопентан 243
Нептуаты 450
Нептуний см. Актиниды

- Нептунил 448
 Нефть 241
 Никелин 490
 Никелирование 499
 Никель см. Железо
 Ниобий см. Ванадий
 Нитриды 21
 Нитробензол 302, 303 и сл.
 Нитрометан 302, 303
 Нитропропаны 302
 Нитросоединения 301 и сл.
 изомерия 289, 301
 номенклатура 301
 получение 301
 физические свойства 301, 302
 химические свойства 301, 302
 Нитроэтан 302
 Нобелий см. Антиниды
 Номенклатура органических соединений
 — — — ИЮПАК 232
 — — — рациональная 231
 — — — тривиальная 230
 Нуклеофильное замещение 276
 Нуклеофильный реагент 237
 Нуклоны 32
 Озон 348
 Окисление 137
 Окислители 137, 138
 Окислительно-восстановительные реакции 136 и сл.
 — — внутримолекулярные 142
 — — диспропорционирования 142
 — — межмолекулярные. 142
 Оксиды 19
 — амфотерные 20
 — безразличные 20
 — кислотные 20
 — основные 20
 Оксованадил 466
 Оксогалогениды 464
 Оксокислоты 25
 Оксокупраты 404
 Олеум 359, 363
 Оливин 187
 Олигосахариды 297
 Олово см. Германий
 Орбиталь(и)
 — атомные 35, 38
 гибридизация 61
 — — вырожденные 38
 — — гибридные 61
 — — несвязывающие 63
 — — «чистые» 61
 — молекулярные 66 и сл.
 — — разрыхляющие 68
 — — связывающие 68
 Ориентанты 271
 Ортованадаты 466
 Ортоклаз 173
 Ортониобаты 466
 Ортотанталаты 466
 Ортотитанаты 456
 Ортоцирконаты 456
 Осматы 508
 Осмий см. Платиновые металлы
 Основание (я)
 диссоциация 122
 определение 24
 сила 124
 — сопряженное 134
 — по теории протонной 134
 — — электролитической диссоциации 122
 — — электронной 135
 Осрутин 500
 Отавит 409
 Охра висмутовая см. Бисмит
 Палладий см. Платиновые металлы
 Патронит 459
 Пентаны 243, 247
 Пентаноны 289
 Пентландит 490
 Пептиды 309
 Первое начало термодинамики 91
 Перенапряжение 156
 Период полураспада 34
 Периодаты 382
 Периодическая система элементов 41 и сл.
 Перксенаты 395
 Перманганаты'487

- Пероксиды 19, 181, 378
Пероксиокислоты 25
Перренаты 487
Перрутены 509
Пертехнаты 487
Перхлораты 382
Петунит 396
Пиперилены 259
Пиран 313
Пираргрит 396
Пиридин 313
Пиримидин 315
Пирит 206, 344
Пиролюзит 481
Пиррол 312
Плавиновый шпат 367
Платина см.
Платиновые металлы
— палладистая 500
Платиновые металлы 500 и сл.
 атомы
 строение 501
 характеристики 802
 бинарные соединения 806
 гидроксиды их производные 507
 применение 508
 способы получения 505
 физические свойства 503
 химические свойства 505
Плотность газа
— — относительная 12
Плутонаты 450
Плутоний см. Актиниды
Плюмбаты 226
Плюмбиты 226
Поваренная соль 173
Повеллит 469
Поле 5
Полевые шпаты 215
Полнвинилацетат 266
Поливинилхлорид 266
Полидимнт 490
Полиизобутилен 258
Полимеризация 255 и сл.
— анионная 255
— катнонная 256
— радикальная 256
Полиметафосфорные кислоты 337
Полиморфизм 81
Полиморфные модификации 81
Полипропилен 258
Полисахариды 299
Полистирол 257
Полисульфиды 354, 355
Полиэтилен 257, 258
Полоний см. Сера
Полоноводород 353
Полуацетальный гидроксил 297
Полупроводники 84
Поляризация 58
Поляризуемость 59
Порфириновое кольцо 163
Постоянная
— Авогадро 8
— Планка 34
— Фарадея 159
Порядковый номер 32, 42
Порядок
— ближний 88
— дальний 77
— связи 70
Потенциал(ы)
— изобарно-изотермический 90, 99
— — образования 102
— — в химической реакции 100
— ионизации 48
— окислительно-восстановительные
 145
— электродный 142
— — стандартный 144
— — — водородный 145
Принцип
— Ле-Шателье 113
— минимальной энергии 38
— неопределенности 34
— Паули 38, 69
Правило(а)
— Вамт-Гоффа 106
— Ключковского 39
— Хунда 40, 69
Празеодин см. Лантаниды
Проводники 84

Произведение растворимости 128
Прометий см. Лантаниды
Пропан 241, 243, 246, 247
Пропанолаы 279
Пропанон см. Ацетон
Пропиламин 301
Пропилен 255, 256, 262
Протактиний см. Актиниды
Протактинил 448
Протеиды 310
Протеины 310
Протон 32
Процессы
— изобарный 90
— изотермический 90
— изохорный 90
 направление 99
 фактор энтальпийный 100
 энтропийный 100
Прустит 396
Пурин 315
Равновесие химическое 100, 109
— — истинное 110
 константа 111
 положение 111
 смещение 113
 состояние 110
Радий см. Кальций
Радикалы
— свободные 236
— углеводородные 231
Радиоактивность 33
Радиусы
— атомные 46
— — ковалентные 46
— — металлические 47
— — эффективные 46
— ионные 47
— орбитальные 47
Радон см. Гелий
Разрыв связей
— — гетеролитический 59, 236
— — гомолитический 59, 236
Растворимость 118
— газов 118 мера 118
— твердых веществ 118

Растворитель 115
Растворы 115
— газообразные 115
— жидкие 115
— насыщенные 118, 128
— ненасыщенные 118, 126
— неэлектролитов 119
— пересыщенные 118, 128
— разбавленные 419 состав 115
 массовая доля 115
 моляльность 116
 молярная доля 116
 молярная концентрация вещества 116
 молярная концентрация вещества эквивалента 117
 температура кипения 119
 отвердевания 119
— электролитов 121
Реагенты
— нуклеофильные 237
— электрофильные 237
Реакции
— органические 237
— химические 6
Реальгар 317
Редокс-потенциалы 145
Редкоземельные элементы см. Лантаниды
Резонансные схемы 65
Рекизит 203
Ренаты 487
Рений см. Марганец
Рениты 487
Решетка кристаллическая 78
— атомная 78
— ионная 78
— междуузлия 81
— металлическая 78
— молекулярная 79
 сингония 81
 энергия 80
Рибоза 297, 315
Родий см. Платиновые металлы
Ртуть см. Цинк
Рубидий см. Натрий

- Рутенаты 508
Рутений см. Платиновые металлы
Рутил 451
Самарий см. Лантаниды
Самодиффузия 88
Сассолин 203
Саффорит 490
Сахароза 299, 300
Свинец см. Германий
Свинцовый блеск 344
Селен см. Сера
Селеноводород 353
Селитра
— индийская 317
— чилийская 317
Семейства
— элементов 43
— осмия 487 и сл.
— рутения 487 и сл.
Сера 344 и сл.
 атом
 строение 345
 характеристики 345
 бинарные соединения 352
 гидроксиды и их производные 358
 применение 364
 способы получения 350
 физические свойства 348
 химические свойства 350
Серая сурьма 319
Серебро см. Медь
Серебряный блеск см. Аргенит
Серии 308
Сероводород 353
Серый мышьяк 319
Силициды 225
Сильванит 344
Сильвии 173
Сильвинит 173
Сингония 81
Система 89
внутренняя энергия 90
— гетерогенная 102
— гомогенная 102
— закрытая 89
— изолированная 89
— открытая 89
 состояние 90
 параметры 90
 функции 90
Скандий 422 и сл.
 атом
 строение 423
 характеристики 423
 бинарные соединения 426
 гидроксиды и их производные 427
 применение 429
 способы получения 425
 физические свойства 424
 химические свойства 425
Скуттерудит 490
Соединения включения 83
Соль(и)
 гидролиз 130
—двойные 28
 диссоциация 122
— кислые 28, 125
— комплексные 28
— основные 28, 125
— средние 28, 122
— смешанные 28
Сольватация 115
Сополимеризация 261
Состояние(я)
— агрегатные 77
— аморфное 77, 89
— возбужденное 36
— вырожденное 38
— жидкое 88
— конденсированное 77
— кристаллическое 77
— нормальное 36
— равновесия химического 100, 110
— стандартное 93
Сперрилит 500
Спирты 277 и сл.
 изомерия 277, 278
 номенклатура 277, 278
 получение 278, 280
 применение 282

- физические свойства 279, 280
- химические свойства 280
- Сподумен 173
- Сродство
 - к протону 135
 - к электрону 48
- Стали 499
- Станнаты 226
- Станнин 215
- Станниты 226
- Стекло 89
 - кварцевое 228
- Степень окисления 59
- Сtereoхимия 60
- Стереттит 422
- Стехиометрические законы 9 и сл.
 - расчеты 9
- Стехиометрия 9
- Стирол 257, 267, 268
- Стибин 324
- Стронцианит 187
- Стронций см. Кальций
- Сульванит 459
- Сульфиды 352
- Сульфаты 360
- Сульфиды 20, 354
- Сульфиты 360
- Сурьма см. Азот
- Сурьмяный блеск см. Антимонит
- Сфалерит см. Цинковая обманка
- Сысеркит 500
 - рутенистый 500
 - роданистый 500
- Таленит 422
- Таллий см. Алюминий
- Тантал см. Ванадий
- Танталит 459
- Твердые растворы
 - замещения 82
 - внедрения 82
- Текучесть 88
- Теллур см. Сера
- Теллуристый висмут см. Тетрадимит
- Теллуриодород 353
- Температура
 - кипения раствора 119
- отвердевания раствора 119
- Теория
 - активации Аррениуса 106
 - гибридизации 61
 - зонной проводимости кристаллов 84
 - кислот и оснований 122
 - протонная 134
 - электронная 134
 - координационная 160
 - кристаллического поля 168
 - молекулярных орбиталей 66
 - окислительно-восстановительных реакций 136
 - поля лигандов 169
 - электролитической диссоциации 121
- Теплота образования
 - — стандартная 93
- Тербий см. Лантаниды
- Тетрабораты 213
- Тетрадимид 317
- Тетрафторэтилен 277
- Тетрахлорметан 275, 277
- Тефлон 277
- Технеций см. Марганец
- Тимин 315
- Тиокислоты 25, 362
- Тиосульфат 362
- Тиофен 311, 312
- Титан 450 и сл.
 - атом
 - строение 451
 - характеристики 451
 - бинарные соединения 455
 - гидроксиды и их производные 456
 - применение 458
 - способы получения 453
 - физические свойства 452
 - химические свойства 453
- Титанил 456
- Титаномагнетит 451
- Толуидины 301
- Толуол 268, 271, 272
- Торианит 440

Горит 440
Торий см. Актиниды
Гортвейтит 422
Треонин 306
Третье начало термодинамики 98
Тринитротолуол 303
Триптофан 309
Трихлорметан 275
Трихлорэтаны 275
Тулий см. Актиниды
Тяжелый шпат 187
Углеводороды
— алициклические 247
— ароматические 266
— ацетиленовые 262
— диеновые 258
— насыщенные алифатические 239
— непредельные 251
— предельные 239
— этиленовые 251
Углеводы 296
Углерод см. Германий
Угол связи 52
Универсальная газовая постоянная 13
Уравнение(я)
— Аррениуса 107
— де Бройля 34
— ионно-молекулярные 128
— кинетические 105
— Клапейрона — Менделеева 13
— Нернста 146
— состояния идеального газа 13
— термохимические 95
— Шредингера 35
— Эйнштейна 5
Уран см. Актиниды
Уранаты 450
Уранил 448
Уранинит 440
Урацил 315
Условия
— нормальные 12
— стандартные 93
Фаза 102 фенацит 187
Фенантрен 269
Фенилаланин 309

Фенолы
номенклатура 283
получение 283
применение 284
физические свойства 282, 283
химические свойства 284
Фермий см. Актиниды
Ферраты 497
Ферриты 496, 499
Ферровольфрам 471
Ферромолибден 47)
Феррохром 47)
Флороглюцин 282
Формалин 287
Формальдегид 286, 287
Формула 7
Формульная масса 8
Фосфиды 22
Фосфин 324
Фосфорит 317
Франции см. Натрий
Фруктоза 297
Фтор см. Галогены
Фторпатит 317
Фуллерены 220
Фуран 311, 312
Халькогениды 19
Халькозин 396
Халькопирит 344
Характеристическая группа 232
Хелаты 162
Химическая кинетика 102
— номенклатура 16
— термодинамика 89
Химические реакции
— — гетерогенные 102
— — гомогенные 102
молекулярность 105
направление 99
— — нейтрализация 129, 130
— — необратимые 109, 111, 129
— — обратимые 109, 111, 129
порядок кинетический 105
скорость 402
— — сложные 104
тепловой эффект 91, 92

- — экзотермические 92
- элементарные 104
- — эндотермические 92
- Химическая связь 51
 - — водородная 75
 - — ионная 71
 - — ковалентная 52
 - — — донорно-акцепторная 55
 - направленность 55
 - неполярная 57
 - полярная 58
 - насыщаемость 56
 - — металлическая 72
- Химические соединения диссоциация 121
 - — комплексные 160
 - — нестехиометрические 10
 - — переменного состава 7, 10
- устойчивость 94
- Химия 5, 6
- Хинолин 314
- Хлор см. Галогены
- Хлораты 382
- Хлорбензол 272, 275, 277
- Хлориты 382
- Хлорметан 275
- Хлорофилл 163, 311
- Хлорэтан 274
- Хром 468 и сл.
 - атом
 - строение 469
 - характеристики 469
 - бинарные соединения 473
 - гидроксиды и их производные 476
 - применение 478
 - способы получения 471
 - физические свойства 470
 - химические свойства 471
- Хроматы 477
- Хромит 469
- Хромиты 477
- Царская водка 339
- Цезий см. Натрий
- Целестин 187
- Целлюлоза см. Клетчатка
- Цериевая группа 435
- Церий см. Лантаниды
- Церит 430
- Церруссит 215
- Циклоалканы
 - номенклатура 247, 248
 - получение 248, 249
 - применение 251
 - физические свойства 249
 - химические свойства 250, 251
- Циклогексан 249, 267
- Циклогексанон 289
- Циклогептан 249
- Циклопентан 249
- Циклопропан 229, 249
- Цинк 409 и сл.
 - атом
 - строение 409
 - характеристики 410
 - бинарные соединения 413
 - гидроксиды и их производные 418
 - применение 419
 - способы получения 411
 - физические свойства 410
 - химические свойства 412
- Цинкит 409
- Цинковая обманка 344, 409
- Циркон 451
- Цирконий см. Титан
- Цирконил 456
- Цистеин 308
- Цитозин 315
- Черный фосфор 319
- Чугуны 499
- Шеллит 469 Щелочи 24
- Эйнштейний см. Actиниды
- Эквивалент(ы) 10
 - неорганических веществ 10, II
 - электрохимический 159
- Эквивалентная(ый) масса 11
 - объем 12
- Электрический момент диполя 59
- Электрод(ы)
 - водородный 144
 - инертные 144, 157

- растворимые 157
- Электродвижущая сила 149
- Электролиз 155
- Электролиты 121
 - амфотерные 125
 - малорастворимые 128
 - сильные 122 теория 121
 - слабые 122
- Электрон(ы) 32
 - волновая функция 35
- Электронная конфигурация 38
 - оболочка 35
 - плотность 35
- Электронное облако 34
- Электронный газ 73
 - захват 33
 - слой 35
- Электроотрицательность 51
- Электрохимический ряд напряжений металлов 146
- Электрохимия 143
- Элемент
 - гальванический 149
 - концентрационный 153
 - химический 6
- Энантиомер 235
- Энергетический подуровень 36
 - уровень 35
- Энергия
 - активации 107
 - внутренняя 90
 - ионизации 48
 - кристаллической решетки 80
- механическая 90
- полная 90
- тепловая 90
- химической связи 52
- диссоциации 96
- образования 96
- Энтальпия 93
 - образования стандартная 93
- Энтропия 97
 - процесса 98
 - соединения 98
 - — стандартная 98
 - — образования 99
 - — — стандартная 99
- Эрбий см. Лантаниды
- Этан 243, 248
- Этанол 276, 278, 279
- Этиламин 310
- Этил ацетат 281
- Этилбензол 257, 267, 268, 272
- Этилен 252, 253, 256, 257
- Этиленгликоль 257, 279, 282
- Этилендиамин 301
- Этиленовые углеводороды см. Алкены
- Этиленоксид 257
- Эффект
 - индуктивный 238
 - мезомерный 238
- Ядро атомное 32, 33
- Ячейка элементарная 81

В справочном руководстве обобщаются и систематизируются сведения по курсу общей химии. Это достигается выделением основных понятий, положений, фактических данных в виде кратких определений (часто с необходимыми пояснениями), таблиц, схем, рисунков. Благодаря такой форме изложения пособие включает большой объем справочных данных, приведенных в форме, удобной для их использования и сравнения, систематизации полученных знаний и закрепления изученного материала.

Научная строгость определений различных понятий, современная номенклатура неорганических веществ, соответствие приводимых справочных данных нормативам Международной системы единиц придают пособию информативную ценность, и поэтому оно может служить справочником, способным удовлетворить потребности читателей как при теоретическом изучении основ общей химии, так и в процессе решения задач и выполнения практических работ.

Пособие состоит из двух разделов. В первом разделе рассмотрены теоретические основы общей химии, часто с необходимыми пояснениями и примерами, позволяющими глубже понять наиболее важные моменты излагаемого материала.

Второй раздел посвящен химии всех групп элементов периодической системы и состоит из двух частей, в которых рассмотрены *s*- и *p*-элементы (часть I) и *d*- и *f*-элементы (часть II). Одинаковая форма построения глав этих частей, определенная последовательность подачи справочного материала позволяют, по нашему мнению, получить целостное представление об основных особенностях химии как отдельных элементов, так и целых их групп.

По объему, стилю изложения и построению настоящее пособие — необходимое дополнение к основным учебникам по общей химии, позволяющее более глубоко изучить основы химической науки.

Во втором издании исправлены замеченные ошибки, уточнены многие атомные характеристики, редакция некоторых положений, а также данные по физико-химическим свойствам простых веществ, внесены необходимые исправления в номенклатуру. В параграфы «Применение» 12—30 глав включены сведения о биологической роли всех элементов.

Главы 1—5, 10, 11, 23—30 написаны И. Е. Шимановичем, 7—9, 12, 13, 17—22 — М. Л. Павлович, 6, 14, 15 — В. Ф. Тикавым, 16 — П. М. Малашко.

Авторы благодарят всех, кто в той или иной форме своими критическими замечаниями, советами, помощью откликнулся на первое издание, способствуя тем самым подготовке второго издания справочного руководства. Все замечания и пожелания читателей будут также с благодарностью приняты.

*И. Е. Шиманович, М. Л. Павлович,
В. Ф. Тикавый, П. М. Малашко*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ

1.1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Одна из областей естествознания, изучающего материальный мир во всем многообразии форм его существования и происходящих явлений,— химия.

Материя — философская категория для обозначения объективной реальности, существующей независимо от сознания человека и данной ему в ощущениях.

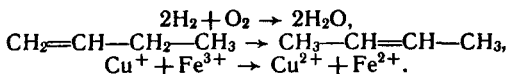
Известны две физические формы существования материи — вещество и поле. *Вещество* — материальное образование, состоящее из частиц, имеющих собственную массу (массу покоя), т. е. это материя на разных стадиях ее организации: элементарные частицы — ядра атомов — атомы — молекулы — атомные, ионные или молекулярные агрегации (твердые тела, жидкости, газы) и т. д. *Поле* — материальная среда, посредством которой осуществляется взаимодействие между частицами вещества или отдельными телами. Основной характеристикой этой формы материи является энергия. Гравитационное, электромагнитное поля, поле ядерных сил — примеры различных видов полей.

Основным свойством материи, способом ее существования является *движение*. Количественной мерой движения материи служит энергия. Между массой и энергией существует взаимосвязь, количественно выражаемая уравнением Эйнштейна: $E=mc^2$, где E — энергия; m — масса; c — скорость света в вакууме.

Различные формы движения материи соответствуют разному уровню ее организации и в то же время взаимосвязаны между собой и взаимопревращаемы. Химическая форма движения возникает на уровне атомов. С точки зрения химии *вещество* — это конкретный вид материи, обладающий определенными физическими и химическими свойствами, состав которого может быть выражен химической формулой. Особенностью химической формы движения материи является изменение структуры или состава вещества.

Химия — наука, изучающая свойства и превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и строения.

Процесс превращения одних веществ в другие называется *химической реакцией*. Примеры различных видов химических реакций:



Таким образом, в результате химической реакции изменяются состав, структура или заряд участвующих в процессе частиц при неизменности химической природы атомов.

Способность вещества участвовать в тех или иных химических реакциях характеризует его *химические свойства*. К *физическим свойствам* относятся плотность, цвет, агрегатное состояние, температуры плавления и кипения, электрическая проводимость и т. д. При физических изменениях (явлениях) состав веществ остается неизменным.

1.2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Теоретическую основу современной химии составляет атомно-молекулярное учение.

Атомы — мельчайшие химические частицы, являющиеся пределом химического разложения любого вещества.

Химический элемент представляет собой вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Следовательно, *атом* — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. В настоящее время известно 110 элементов, из которых 92 встречаются в природе.

В зависимости от природы частиц, из которых построено вещество, различают вещества с молекулярной и немолекулярной структурой (см. гл. 6). Практически все органические вещества (т. е. подавляющее большинство известных веществ) состоят из молекул. Среди неоргани-

ческих соединений молекулярное строение имеют примерно 5 %. Таким образом, наиболее типичной формой существования вещества является молекула.

Молекула — наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его основные химические свойства.

При обычных условиях вещества с молекулярной структурой могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Вещества с немолекулярной структурой находятся только в твердом состоянии, преимущественно в кристаллической форме. Носителями химических свойств таких веществ являются не молекулы, а комбинации атомов или ионов, которые образуют данное вещество.

Символическая запись простейшего численного соотношения, в котором атомы различных элементов образуют химическое соединение, называется *формулой*. Следовательно, формула выражает определенный (качественный и количественный) состав соединения. Так, SO_2 , N_2 , CO — формулы веществ, имеющих молекулярное строение. Их состав всегда строго постоянен. NaCl , AlF_3 , ZnS — формулы веществ, не имеющих молекулярного строения при обычных условиях. Состав таких веществ не всегда постоянен и часто зависит от условий их получения. Отклонения от целочисленного соотношения могут быть выражены при записи формулы: $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, $\text{TiO}_{0,7}$, $\text{ZrN}_{0,69}$.

Массы атомов химических элементов чрезвычайно малы — от $1,674 \cdot 10^{-27}$ до $4,27 \cdot 10^{-25}$ кг. В химии пользуются не их абсолютными значениями (m_a), а относительными (A_r , где r означает «относительный» — от английского relative).

Относительной атомной массой химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атомов данного элемента (с учетом процентного содержания его изотопов в природе) к $1/12$ массы изотопа углерода — ^{12}C .

$1/12$ массы атома изотопа $^{12}_6\text{C}$ принята за *атомную единицу массы* (а. е. м.), международное обозначение — *и.*

$$1 \text{ а. е. м.} = 1/12 m_a(\text{C}) = \frac{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} \approx \\ \approx 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Ее точное значение — $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг.

В соответствии с этим, например,

$$A_r(\text{H}) = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1,00794.$$

Относительная атомная масса (или просто *атомная масса*) является величиной безразмерной. Связь между m_a и A_r выражается соотношением $m_a = A_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется отношение массы его молекулы к $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Поскольку большинство неорганических веществ при обычных условиях не имеют молекулярного строения, в данном случае можно говорить о *формульной массе F* , понимая под ней сумму атомных масс всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого элемента в формуле. Например, $F[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 2 \cdot 14,0067 + 8 \cdot 1,00794 + 1 \cdot 12,011 + 3 \cdot 15,9994 = 96,086 \approx 96$, $F(\text{TiO}_{0,82}) \approx 1 \cdot 47,90 + 0,82 \cdot 16 \approx 61,02$.

Единицей измерения количества вещества n (в школьной учебной литературе для обозначения часто используется греческая буква ν) в Международной системе единиц (СИ) является *моль*.

Моль — количество вещества, содержащее столько структурных элементарных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов, эквивалентов и т. д.), сколько содержится атомов в $0,012$ кг изотопа углерода ^{12}C .

Число атомов N_A в $0,012$ кг углерода (т. е. в 1 моль) легко определить, зная массу атома углерода ($1,993 \times 10^{-26}$ кг):

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Точное значение этой величины — $(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Эта величина называется *постоянной Авогадро* и является одной из важнейших универсальных постоянных. Она равна числу структурных единиц в 1 моль любого вещества.

Масса 1 моль вещества X называется *молярной массой* $M(X)$ и представляет собой отношение массы m этого вещества к его количеству n :

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \text{ кг/моль (или г/моль).}$$

Численное значение молярной массы (в г/моль) совпадает с относительной молекулярной, атомной или формульной массой данного вещества. Например, относительные молекулярная, атомная и формульная массы H_2 , O и $(NH_4)_2CO_3$ равны соответственно 2,0158; 15,9994 и 96,086, а их молярные массы — 2,0158; 15,9994 и 96,086 г/моль.

1.3. ОСНОВНЫЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Стехиометрия — раздел химии, рассматривающий количественные (массовые, объемные) соотношения между реагирующими веществами.

Расчеты таких количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций, вывод формул называются *стехиометрическими расчетами*. Их теоретической основой являются фундаментальные законы химии, часто называемые *стехиометрическими законами*.

Закон сохранения массы: масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Сохранение массы веществ объясняется согласно атомно-молекулярному учению следующим образом. Поскольку в химических реакциях атомы не исчезают и не возникают вновь при постоянстве их массы и общего числа, массы веществ до и после реакции одинаковы.

Закон верен лишь в практическом смысле. Так как любое химическое взаимодействие сопровождается изменением энергии системы, а масса и энергия эквивалентны, то изменяется и масса системы. Однако вследствие относительно незначительных энергетических эффектов реакций, изменения массы исключительно малы и не могут быть измерены современными инструментальными методами.

Закон постоянства состава: всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.

Закон применим только к соединениям с молекулярной структурой. Соединения с немолекулярной структурой часто имеют переменный состав, не отвечающий целочисленным стехиометрическим соотношениям, что во многом объясняется условиями получения таких веществ.

Как вытекает из закона постоянства состава, элементы взаимодействуют между собой в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в данном случае можно говорить об их эквивалентности (равноценности) при образовании химических соединений. Эквивалентность присуща и взаимодействию сложных веществ.

Согласно последним рекомендациям ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии),

эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Под реальными частицами понимаются атомы, молекулы, ионы, радикалы и т. п., а под условными — $1/2$ молекулы H_2SO_4 , $1/3$ иона Fe^{3+} , $1/4$ атома C и т. д.

В общем случае эквивалент любого вещества X может быть записан как $(1/z^*)X$, где z^* — число эквивалентности, равное тому количеству ионов водорода в кислотно-основных реакциях, или электронов в окислительно-восстановительных реакциях, которое эквивалентно частице X . Для кислот, оснований и солей z^* равно соответственно основности, кислотности или количеству элементарных зарядов катионов или анионов, а для элемента — степени окисления, проявляемой им в данном соединении. Следовательно, эквивалент — условная химическая частица в z^* раз меньшая, чем соответствующая формульная единица вещества.

Величина, обратная числу эквивалентности z^* , часто называется фактором эквивалентности:

$$f_{\text{экв}} = 1/z^*.$$

Масса 1 моля вещества эквивалента $(1/z^*)X$ называется *молярной массой эквивалента* $M[(1/z^*)X]$ и представляет собой отношение массы m вещества X к количеству вещества эквивалента $n[(1/z^*)X]$:

$$M[(1/z^*)X] = \frac{m}{n[(1/z^*)X]} \text{ кг/моль (г/моль).}$$

Взаимосвязь между молярной массой вещества X и молярной массой эквивалента $(1/z^*)X$ выражается соотношением

$$M[(1/z^*)X] = \frac{M(X)}{z^*}.$$

Например, молярные массы эквивалентов H_2SO_4 , $Cr(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, углерода в CO_2 равны соответственно:

$$M(1/2H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль,}$$

$$M(1/3Cr(OH)_3) = \frac{103}{3} = 34,3 \text{ г/моль,}$$

$$M(1/6Al_2(SO_4)_3) = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль,}$$

$$M(1/4C) = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/моль.}$$

Числовые значения молярной массы эквивалента равны числовым значениям прежде применявшихся грамм-эквивалента, или эквивалентной массы.

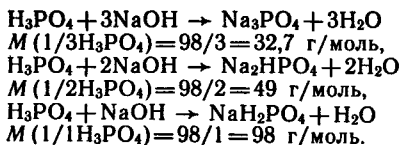
Закон эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ, а также массы продуктов этой реакции пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.

Например, в условной реакции $A + 2B = 3C + D$

$$m(A) : m(B) : m(C) : m(D) = M[(1/z_A^*)A] : M[(1/z_B^*)B] : M[(1/z_C^*)C] : M[(1/z_D^*)D].$$

Другими словами, вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах, т. е. один эквивалент одного вещества всегда взаимодействует с одним эквивалентом другого.

При использовании понятия «эквивалент» всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции оно относится. Например:



1.4. ЗАКОНЫ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Закон объемных отношений Гей-Люссака: при неизменных температуре и давлении объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Закон Авогадро: в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится равное число молекул.

Следствия из закона Авогадро.

1. При одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем.

2. При нормальных условиях (н. у.), т. е. давлении p , равном 101 325 Па, и температуре $T = 273,15 \text{ К}$ (0°C), 1 моль различных газов занимает объем 22,4 л (точнее, 22,41383 л). Такой объем называется *молярным объемом* газа и имеет размерность литр на моль (л/моль). По аналогии *эквивалентный объем* — объем, который занимает при данных условиях 1 моль эквивалента газообразного вещества. Например, эквивалентный объем молекулярного водорода при нормальных условиях равен $22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль}$; молекулярного кислорода — $22,4/4 = 5,6 \text{ л/моль}$.

3. Отношение масс равных объемов различных газов равно отношению их молекулярных масс:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Mr_1}{Mr_2},$$

где m_1 и m_2 — массы, а Mr_1 и Mr_2 — молекулярные массы первого и второго газов. Отношение m_1 к m_2 получило название *относительной плотности* D первого газа по второму. Тогда $D = \frac{Mr_1}{Mr_2}$, откуда $Mr_1 = Mr_2 \cdot D$. Например,

относительная плотность кислорода по водороду $D_{\text{H}_2} = 32/2 = 16$; $Mr(\text{O}_2) = 2 \cdot D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 16 = 32 \text{ г/моль}$.

При использовании величины «плотность по воздуху»

$D_{\text{возд}}$ говорят о его средней молярной массе (29 г/моль), поскольку воздух является смесью газов: $M = 29 \cdot D_{\text{возд}}$.

Объединенный газовый закон. В химических расчетах при необходимости осуществить переход от нормальных условий (или к нормальным условиям) используется выражение *объединенного газового закона*

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0},$$

где p_0 , V_0 и T_0 — соответственно давление, объем и температура при нормальных условиях; p , V и T — те же параметры данного количества газообразного вещества при других условиях. Термин «объединенный» означает, что данный закон является объединением двух газовых законов:

1) закона Бойля — Мариотта: при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится, т. е.

$$pV = \text{const};$$

2) закона Гей-Люссака: при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре, т. е.

$$\frac{V}{T} = \text{const}.$$

Если в выражение объединенного газового закона подставить значения p_0 , V_0 и T_0 (соответствующие объему 1 моль газа при н. у., т. е. 22,4 л), то pV/T становится постоянным для всех газов. Это соотношение обозначается R и называется *универсальной газовой постоянной*. При давлении, выраженном в паскалях, объеме — в кубических метрах и температуре — в кельвинах,

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

С учетом универсальной газовой постоянной объединенный газовый закон принимает вид

$$pV = RT.$$

Это выражение называется *уравнением состояния идеального газа*. Если количество газа отлично от 1 моль, то последнее равенство трансформируется в *уравнение Клапейрона — Менделеева*:

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

где $m/M = n$ (n — число молей данного вещества).

Закон парциальных давлений: общее давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots,$$

где p — общее давление; p_1, p_2, p_3, \dots — парциальные давления газов 1, 2, 3 ... :

Парциальное давление газа в смеси — давление, которое производило бы это же количество данного газа, если бы он один занимал при этой же температуре весь объем, занимаемый смесью.

Глава 2. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Все вещества делятся на простые и сложные. *Простыми* называются вещества, состоящие из атомов одного элемента, *сложными* — состоящие из атомов двух или более элементов.

Простые вещества подразделяются на *металлы* и *неметаллы*. К последним обычно относят H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Остальные элементы условно считаются металлами.

Сложные вещества делятся на *неорганические* и *органические*. Принципиальная схема взаимосвязи между основными классами неорганических веществ показана на рис. 2.1.

Язык химии — химические символы элементов, формулы, уравнения. Символы химических элементов, их написание и названия приведены в периодической системе элементов Менделеева.

Колоссальное количество уже известных химических соединений (более 10 млн) диктует необходимость существования единой, строгой системы принципов построения их формул и названий. Такой системой в химии

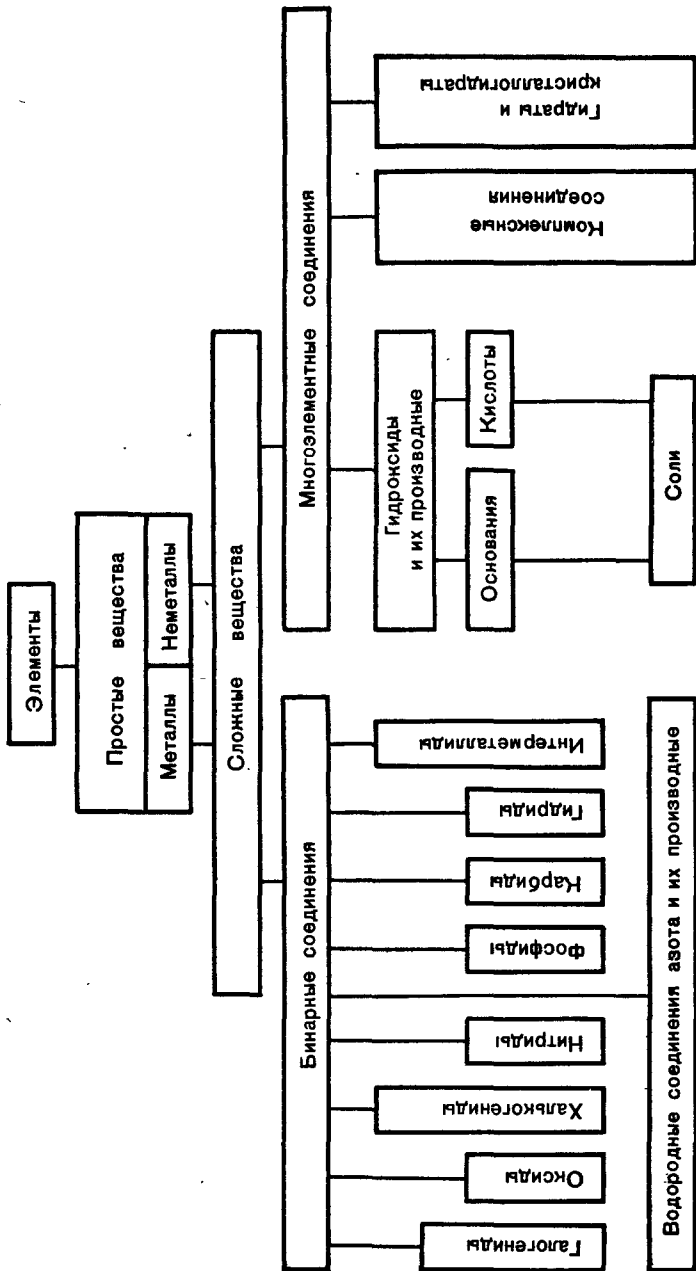


Рис. 2.1. Взаимосвязь между основными классами неорганических соединений

является *химическая номенклатура* — совокупность правил составления химических формул, а также способов наименования индивидуальных химических веществ.

В современной химии наиболее употребительной является номенклатура ИЮПАК, часто называемая также международной.

По правилам номенклатуры ИЮПАК, каждое вещество в соответствии с его формулой получает *систематическое название*, полностью отражающее его состав. Таких равноценных названий может быть несколько, например SO_3 — оксид серы (VI), триоксид серы, Cu_2Se — селенид меди (I), селенид димеди.

Для некоторых соединений (наиболее распространенные кислоты, их соли, ряд других соединений), согласно рассматриваемой номенклатуре, допускается использование *традиционных названий*, например H_2SO_4 — серная кислота, KNO_3 — нитрат калия, наряду с систематическими — соответственно тетраоксосульфат (VI) водорода и триоксонитрат (V) калия. Кроме того, эти же правила допускают использование и небольшого числа несистемных, *специальных названий*, таких как вода, аммиак, аммоний, гидразин. На практике, в технической и учебной литературе применяются и другие несистемные названия: *тривиальные*, например соляная кислота, сода, гашеная известь, едкий натр, и *минералогические*, например рутил (TiO_2), молибденит (MoS_2), малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

2.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ

В основу систематических названий неорганических веществ положены названия (или их производные) элементов, входящих в состав вещества. Для большинства элементов корни их русских названий совпадают с корнями латинских названий. В случае такого несовпадения в производные названия вводятся корни латинских названий элементов (табл. 2.1).

С помощью суффикса и приставки, которые входят в состав названия, отражаются тип и конкретные особенности того или иного вещества.

Количественный состав вещества в названии характеризуется с помощью греческих числительных, используемых как числовые приставки:

Таблица 2.1. Названия и корни латинских названий некоторых элементов

Сим-вол	Название	Корень латинского названия	Сим-вол	Название	Корень латинского названия
Ag	Серебро	аргент-	N	Азот	нитр-
As	Мышьяк	арс-, арсен-	Ni	Никель	никкол-
Au	Золото	аур-	O	Кислород	окс-, оксиген-
C	Углерод	карб-, карбон-	Pb	Свинец	плюмб-
Cu	Медь	купр-	S	Сера	сульф-, тио-
Fe	Железо	ферр-	Sb	Сурьма	стиб-
H	Водород	гидр-, гидроген-	Si	Кремний	сил-, силиц-,
Hg	Ртуть	меркур-			силик-,
Mn	Марганец	марган-	Sn	Олово	станн-

моно—1; пента—5; нона—9;
 ди—2; гекса—6; дека—10;
 три—3; гепта—7; ундека—11;
 тетра—4; окта—8; додека—12.

Римскими цифрами, приводимыми в скобках после названия элемента, указывается (при необходимости) его степень окисления: SO_2 — оксид серы (IV).

2.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Химические элементы в свободном виде находятся в форме простых веществ. Явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению, называется *аллотропией*.

Названия простых веществ, как правило, совпадают с названиями соответствующих химических элементов, например литий, бор, молибден, платина, родон. Исключение составляют углерод, названия простых веществ которого — алмаз, графит, карбин, а также аллотропная модификация кислорода — озон.

В названиях аллотропных модификаций простых веществ по систематической номенклатуре указывается число атомов в молекуле, например H_2 — диводород (традиционное название — молекулярный водород); O_3 — трикислород (озон), S_8 — октасера (кристаллическая сера), S_n — полисера (аморфная сера).

2.3. СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В соответствии с официальными номенклатурными требованиями ИЮПАК сначала называется электроположительная часть (катион), затем электроотрицательная (анион). Например, Cr_2O_3 — хром (III) оксид, CuSO_4 — медь (II) сульфат, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — алюминий (III) гидроксид, HClO_3 — водород триоксохлорат (V). Для русского же языка порядок употребления названий составных частей традиционно обратный. Поскольку вся учебная и научная литература основана именно на таком подходе к составлению названий неорганических соединений, он используется и в данном справочном руководстве.

Согласно принципам систематической номенклатуры химическая формула сложного вещества также разделяется на условно электроположительную (катион) и условно электроотрицательную (анион) составляющие. Первая составляющая ставится в формуле слева, а вторая — справа.

Название сложного вещества читается справа налево, т. е. вначале называется его электроотрицательная составляющая в именительном падеже, а затем электроположительная в родительном падеже. При этом в случае одноэлементной электроотрицательной составляющей используется суффикс -ид, а в случае многоэлементной — суффиксы -ат или -ит.

Кратко рассмотрим характеристики различных типов неорганических веществ и приведем примеры систематических названий с указанием в скобках традиционных.

Бинарные соединения. В формулах бинарных соединений, состоящих из металла и неметалла, на первом месте всегда стоит металл (как более электроположительный элемент): K_2S , CaCl_2 , CrO_3 , AlP , Cr_2O_3 , ScF_3 .

В формулах соединений, не содержащих атомы металлов, на первом месте помещается элемент с меньшей электроотрицательностью. Порядок увеличения электроотрицательности определяется практическим рядом:

Si, At, B, Rn, Te, H, P, As, I, Xe, C, Se, S, Br, Cl, Kr, N, O, F.

Например, H_2O , CS_2 , Cl_3N , C_2H_6 , AsI_3 , NO_2 , OF_2 . Исключения составляют некоторые соединения азота с водородом, для которых оставлено традиционное написание формул: NH_3 , N_2H_4 (но для кислоты HN_3).

Галогениды. Это соединения галогенов (F, Cl, Br, I) с менее электроотрицательными элементами.

Галогениды металлов в низших степенях окисления (+1, +2, иногда +3) представляют собой типичные соли — твердые вещества с ионным типом кристаллической решетки, обладающие высокими температурами плавления, как правило, хорошо растворимые в воде.

Галогениды переходных металлов в высших степенях окисления являются ковалентными соединениями с молекулярной кристаллической решеткой, имеют низкие температуры плавления, растворяются в органических растворителях и легко гидролизуются водой.

Галогениды неметаллов — чаще всего жидкие или газообразные соединения с ковалентным типом связей.

Примеры названий галогенидов:

NaF — фторид натрия;	OF ₂ — фторид кислорода (II), дифторид кислорода;
HF — фторид водорода (фтороводород);	Al ₂ Cl ₆ — гексахлорид диалюминия;
HCl — хлорид водорода (хлороводород);	ICl ₃ — трихлорид иода, хлорид иода (III);
HI — иодид водорода (иодоводород);	ReBr ₅ — бромид рения (V), пентабромид рения.

Оксиды. Оксидами называются соединения элементов с кислородом. Оксиды разнообразны по своим физическим свойствам — от газов, устойчивых при низких температурах, до твердых кристаллических соединений с очень высокими температурами плавления.

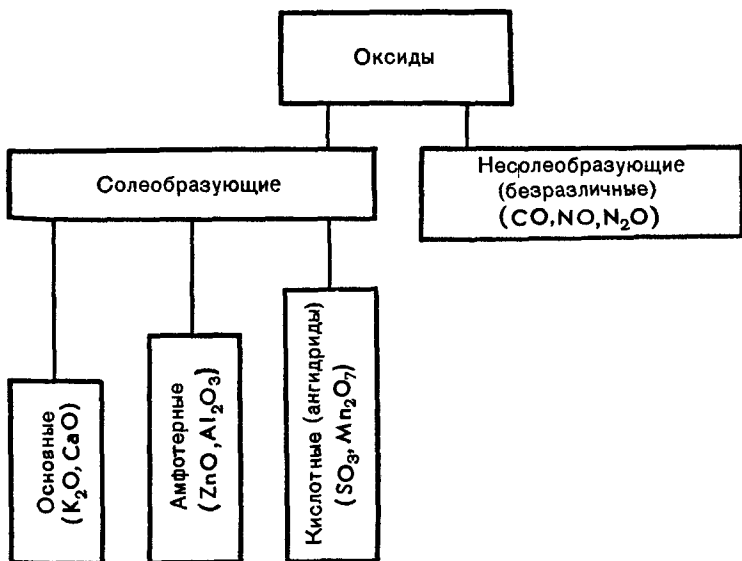
Химические свойства оксидов отражаются в их классификации, приведенной на рис. 2.2 (в скобках даны примеры каждого типа).

Оксиды, содержащие группу атомов кислорода, соединенных друг с другом (—O—O—), называются *пероксидами*.

Примеры названий оксидов:

H ₂ O — оксид водорода (вода);	Fe ₃ O ₄ — тетраоксид трижелеза или
PbO ₂ — оксид свинца (IV);	(Fe ^{II} Fe ^{III})O ₄ — оксид дижелеза
Cu ₂ O — оксид меди (I), оксид димеди;	(III)железа (II);
P ₂ O ₅ — оксид фосфора (V), пентаоксид фосфора;	H ₂ O ₂ — пероксид водо- рода;
P ₄ O ₁₀ — декаоксид тетрафосфо- ра;	KO ₂ — надпероксид ка- лия;
	NaO ₃ — озонид натрия.

Халькогениды. К этой группе принадлежат бинарные соединения элементов группы VIA (сера, селен и теллур) с менее электроотрицательными элементами.



Р и с. 2.2. Основные типы оксидов

Халькогениды весьма разнообразны по своим физическим и химическим свойствам. Так, халькогениды неметаллов — соединения с ковалентным типом связей, отличающиеся широким диапазоном агрегатных состояний — от газообразного до твердого. Халькогениды металлов являются твердыми веществами, многие имеют довольно высокие температуры плавления, нерастворимы в воде (за исключением халькогенидов группы IA). Халькогениды переходных металлов часто представляют собой металлоподобные соединения с переменным составом.

Примеры названий халькогенидов:

CdS	— сульфид кадмия;	H ₂ S	— моносulfан (сероводород);
Cu ₂ Se	— селенид меди (I), селенид димеди;	H ₂ Se	— селан (селеноводород);
CS ₂	— дисульфид углерода (сероуглерод);	H ₂ Te	— теллан (теллуrowодород);
K ₂ Te	— теллурид калия;	H ₂ S ₅	— пентасульфан;
P ₄ S ₅	— пентасульфид тетрафосфора;	H ₂ S _n	— полисульфан.

Водные растворы водородных соединений S, Se и Te рассматриваются как бескислородные кислоты с соответствующими названиями:

H_2S — сероводородная кислота;
 H_2Se — селеноводородная кислота;
 H_2Te — теллуридоводородная кислота.

Нитриды. Это бинарные соединения азота с менее электроотрицательными элементами.

Кроме нитридов некоторых неметаллов, они представляют собой твердые, кристаллические вещества, часто переменного состава, обладающие высокими температурами плавления. Нитриды переходных металлов — металлоподобные соединения с очень высокой твердостью и тугоплавкостью, химически устойчивы.

Примеры названий нитридов:

V_3N — нитрид триванадия; Mg_3N_2 — динитрид тримагния
 Cl_3N — нитрид хлора (I), нитрид трихлора; (нитрид магния);
 BN — мононитрид бора.

Водородные соединения азота. К этому типу неорганических веществ обычно относят следующие бинарные соединения, сохраняя за ними специальные названия (в скобках систематические названия) и традиционную форму записи формул:

NH_3 — аммиак (нитрид водорода);
 N_2H_4 — гидразин (динитрид тетраводорода), диамид;
 HN_3 — азидоводород (азид водорода).

Их ионные производные и соответствующие соединения имеют следующие названия:

NH_4^+ — аммоний,	NH_4Cl — хлорид аммония;
NH_2^- — амид,	$NaNH_2$ — амид натрия;
NH^{2-} — имид,	Li_2NH — имид лития;
N^{3-} — нитрид,	Cu_3N — нитрид тримеди (I);
$N_2H_5^+$ — гидразиний (1+),	N_2H_5Br — бромид гидразиния (1+);
$N_2H_6^{2+}$ — гидразиний (2+),	$N_2H_6F_2$ — фторид гидразиния (2+).

Арабские цифры со знаком «+» или «-» используются для обозначения заряда комплексного иона.

Водный раствор азидоводорода HN_3 рассматривается как кислота, которая называется азидоводородной (азотистоводородной) кислотой. Ее производные — *азиды*, например:

LiN_3 — азид лития;
 $Pb(N_3)_2$ — азид свинца (II), диазид свинца.

Фосфиды. Ими являются бинарные соединения фосфора с менее электроотрицательными элементами.

Немногочисленные фосфиды неметаллов — ковалентные соединения, некоторые из них газообразны.

Фосфиды металлов — твердые вещества. Причем фосфиды металлов групп IA и IIA солеподобны, легко гидролизуются, достаточно реакционноспособны, в то время как фосфиды переходных металлов металлоподобны, тугоплавки и химически малоактивны.

Примеры названий фосфидов:

Ca_3P_2 — дифосфид трикальция (фосфид кальция);

K_2P_5 — пентафосфид дикалия;
 K_3P — фосфид трикалия (фосфид калия).

Fe_3P — фосфид трижелеза;

Соединения фосфора с водородом — H_3P — фосфид водорода и H_4P_2 — перфосфид водорода — традиционно рассматриваются в учебной литературе как *гидриды*. Поэтому они имеют специальные названия — фосфин и дифосфан и записываются как PH_3 и P_2H_4 .

Карбиды. К карбидам относятся соединения углерода с менее электроотрицательными элементами.

Карбиды неметаллов (SiC , B_4C) представляют собой ковалентные соединения с полимерной структурой. Они обладают очень высокой твердостью, тугоплавки и химически инертны.

Также очень тугоплавкими и обладающими высокой твердостью и химической инертностью являются карбиды переходных металлов — металлоподобные соединения, как правило, переменного состава.

Карбиды металлов групп IA и IIA, алюминия и лантаноидов — твердые, солеподобные вещества, легко разлагающиеся водой.

Примеры названий карбидов:

TaC — карбид тантала;

Mg_2C_3 — трикарбид димагния;

CaC_2 — дикарбид кальция

Cr_{23}C_6 — гексакарбид 23-хрома.

(ацетиленид кальция);

Гидриды. Гидридами являются соединения водорода с металлами или неметаллами, менее электроотрицательными, чем водород.

Гидриды активных металлов — твердые солеподобные соединения, разлагающиеся водой с образованием гидроксидов. Гидриды переходных металлов — твер-

дые, хрупкие, металлоподобные фазы, обычно не имеющие постоянного состава.

Гидриды неметаллов представляют собой ковалентные соединения, многие из них газообразны, разлагаются водой с образованием кислот.

Примеры названий гидридов:

CaH_2 — гидрид кальция; FeH_2 — дигидрид железа.

Для гидридов элементов групп IVA и VA применяют специальные названия с суффиксами **-ан** и **-ин**:

SiH_4 — моносилан;	SbH_3 — стибин;
Si_3H_8 — трисилан;	BiH_3 — висмутин;
AsH_3 — арсин;	As_2H_4 — диарсан.

Общее название многочисленных гидридов бора — **бораны**. Число атомов водорода в этих соединениях указывается арабской цифрой в круглых скобках:

B_2H_6 — диборан (6); B_5H_{11} — пентаборан (11).

Другие бинарные соединения. Помимо рассмотренных типов бинарных соединений, существуют и другие, подобные им соединения, где в качестве электроотрицательной составляющей выступают B, Si, As и т. д. Принципы построения их названий не отличаются от ранее описанных, например:

AlB_{12} — додекаборид алюминия; CaSi_2 — дисилицид кальция.

Интерметаллиды. Интерметаллиды — химические соединения двух или нескольких металлов.

При обычных условиях это твердые, хрупкие вещества со смешанным типом межатомной (металлической, ковалентной и ионной) связи; отличаются широким разнообразием физических и химических свойств.

Для записи формул интерметаллических соединений, а также соединений, содержащих в электроположительной части два или более металлических элемента, принят следующий порядок. Если металлы принадлежат к разным группам, то первым в формуле указывается элемент, стоящий левее в длиннопериодном варианте периодической системы элементов Менделеева: Mg_2Sn_2 , LiUF_5 , NaMgF_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; если металлы находятся в одной группе, то первым указывается элемент с большим порядковым номером: KNa_2 , AuCu_3 , KNaSO_4 .

Систематические названия интерметаллидов составляют из названий элементов с соответствующими числовыми приставками в именительном падеже:

Na_3Pb_7 — гептасвинец-тринатрий; CuZn_3 — трицинк-медь.

Многоэлементные соединения. К этому типу неорганических веществ относятся соединения, которые имеют в своем составе электроположительные или электроотрицательные составляющие, содержащие более одного элемента: Однако существуют многоэлементные соединения, которые традиционно рассматриваются как бинарные (их часто называют *псевдобинарными*).

Уже приводились ионные производные водородных соединений азота. Они рассматриваются как единое целое и имеют собственные названия, причем анионные составляющие имеют суффикс *-ид*, характерный для бинарных соединений. К псевдобинарным соединениям относятся еще ряд веществ, среди которых наиболее известны соединения, содержащие *гидроксид-ионы* OH^- и *цианид-ионы* CN^- .

В случае многоэлементных соединений порядок расположения элементов внутри сложного катиона или аниона определяется номенклатурными правилами для комплексных соединений, но в основном он такой же, как в бинарных соединениях: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{VO})\text{SO}_4$, H_3AsS_4 , HClO . Исключение составляют формулы аниона — OH^- и ионных производных соединений азота с водородом: NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Круглые скобки в формулах используются для выделения многоатомных групп (катионных или анионных), если их число больше одной.

Основания. Основаниями называются сложные вещества, состоящие из металла и одной или нескольких гидроксильных групп.

Они являются твердыми, кристаллическими веществами. Основное химическое свойство оснований — способность взаимодействовать с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей. Основания щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra) растворимы в воде и называются *щелочами*.

Систематические названия этого типа соединений состоят из слова «гидроксид»* и названия элемента в роди-

* Термин «гидроксид» в современной неорганической химии используется также в качестве сборного понятия оснований и кислородсодержащих кислот, которые в общем виде можно представить как

тельном падеже с указанием его степени окисления, если это необходимо:

LiOH — гидроксид лития;	B(OH) ₃ — гидроксид бора;
Fe(OH) ₃ — гидроксид железа (III);	Re(OH) ₄ — гидроксид рения (IV).

Если электроотрицательная составляющая основания включает также и оксидные анионы, то в систематическом названии, помимо слова «оксид», необходимо использовать и числовые приставки:

MoO(OH)₂ — дигидроксид-оксид молибдена;
V₃O₅(OH)₄ — тетрагидроксид-пентаоксид триванадия.

Кислоты. Это сложные вещества, состоящие из кислотных остатков и одного или нескольких атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов.

Кислоты весьма разнообразны как по агрегатному состоянию (газообразные, жидкие, твердые вещества), так и по физико-химическим свойствам. Большинство кислот хорошо растворимы в воде. Их важнейшее химическое свойство — способность образовывать соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами.

Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, называется *основностью кислоты*: HNO₃ — одноосновная, H₂SO₄ — двухосновная, H₃PO₄ — трехосновная, H₄P₂O₇ — четырехосновная, CH₃COOH — одноосновная кислоты.

Неорганические кислоты делятся на содержащие кислород (*оксокислоты*) типа H_nЭO_m и бескислородные типа H_nX_m, где Э — кислотообразующий элемент; X — атомы галогенов, халькогенов и некоторых других элементов; *n* и *m* — количество соответствующих атомов.

Продукты замещения в молекулах оксокислот атомов кислорода на группу —O—O— называются *пероксокислотами* (например, H₂SO₅ или H₄P₂O₈, формулы которых более правильно записывать как H₂SO₃(O₂) и H₄P₂O₆(O₂)), а продукты замещения кислорода на атомы серы — *тиокислотами* (например, H₃PS₄, H₂SO₃S).

В номенклатуре кислот и солей используются оба

R(OH)_n, где R — атом гидроксидобразующего элемента (металл или неметалл) или сложная группировка, включающая кроме гидроксидобразующего элемента атомы кислорода, водорода и некоторых других элементов.

типа названий — систематические и традиционные. Однако традиционные названия не полностью отражают состав веществ и поэтому пригодны только для наименования ограниченного числа хорошо известных кислот и солей.

Систематические названия оксокислот строятся по правилам составления названий комплексных соединений. Эти правила в применении к кислотам сводятся к следующему. Как и обычно, формула и название включают две части: электроположительную (атомы водорода) и электроотрицательную (кислотный остаток, или анион). В названии аниона вначале указываются атомы кислорода (**-оксо-**), а затем — кислотообразующего элемента с добавлением суффикса **-ат**. Необходимо помнить, что название аниона всегда оканчивается на суффикс **-ат** независимо от степени окисления кислотообразующего элемента, например:

- H_2CO_3 — триоксокарбонат (IV) водорода;
- H_2SO_4 — тетраоксосульфат (VI) водорода;
- $H_2SO_3(O_2)$ — пероксотриоксосульфат (VI) водорода;
- HNO_3 — триоксонитрат (V) водорода;
- H_3PO_4 — тетраоксофосфат (V) водорода;
- $H_2Cr_2O_7$ — гептаоксодихромат (VI) водорода;
- H_6TeO_6 — гексаоксотеллулат (VI) водорода;
- $H_2(PhO_3)$ — триоксогидрофосфат (III) водорода.

Для политионовых кислот, имеющих общую формулу $H_2(O_3S—S_n—SO_3)$ с атомами серы в различных степенях окисления, систематическое название не отражает эту характеристику, но в нем количественно перечисляются атомы всех элементов формулы, например:

$H_2S_4O_6$ — гексаоксотетрасульфат диводорода.

При наличии в анионе других атомов (заместителей кислорода) название аниона состоит из корней названий соответствующих элементов и соединительной гласной **-о-** в порядке их размещения в формуле справа налево:

- HSO_2F — фтородиоксосульфат (IV) водорода (фторосернистая кислота);
- H_2SO_3S — тиотриоксосульфат (VI) водорода (тиосерная кислота);
- H_2CS_3 — тритиокарбонат (IV) водорода (тритиоугольная кислота).

Традиционное название оксокислоты также состоит из двух слов — прилагательного, производного от корня

названия кислотообразующего элемента, и группового слова «кислота», например азотная кислота, борная кислота.

Если элемент образует несколько кислот, то различие между ними регулируется с помощью суффиксов, присоединяемых к корню русского названия элемента:

-н-, -в- или -ев- — при высшей или единственной степени окисления элемента:

$\text{H}_3\text{BO}_3^{+3}$ — ортоборная кислота;

$\text{H}_2\text{CrO}_4^{+6}$ — хромовая кислота;

HReO_4^{+7} — рениевая кислота;

-новат- — при промежуточной степени окисления $+5$:

HClO_3^{+5} — хлорноватая кислота;

HBrO_3^{+5} — бромноватая кислота;

-(ов)ист- — при промежуточной степени окисления $+3$ и $+4$:

$\text{H}_3\text{AsO}_3^{+3}$ — ортомышьяковистая кислота;

HClO_2^{+3} — хлористая кислота;

$\text{H}_2\text{SO}_3^{+4}$ — сернистая кислота;

-новатист- — при низшей положительной степени окисления $+1$:

HClO^{+1} — хлорноватистая кислота;

HIO^{+1} — иодноватистая кислота.

Если различие между кислотами, образованными одним элементом в одной и той же степени окисления, заключается в разном количестве атомов кислорода, приходящихся на один атом кислотообразующего элемента, то в традиционном названии это отражается с помощью приставок **мета-** (для кислоты с меньшим числом атомов кислорода) или **орто-** (для кислоты с большим количеством атомов кислорода):

H_2TeO_4 — метателлуровая кислота;
 H_6TeO_6 — ортотеллуровая кислота.

Оксокислоты, содержащие два или более атома кислотообразующего элемента, называются *изополикислотами*. Для кислот такого типа предпочтительнее систематические названия, но для наиболее известных используются и традиционные, в которых число атомов кислотообразующего элемента указывается с помощью числовой приставки:

$H_4P_2O_7$ — дифосфорная кислота; $H_2S_2O_7$ — дисерная кислота.

Соли оксокислот. Соли представляют собой продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп OH в основании на кислотный остаток.

В зависимости от степени замещения водорода или групп OH образующиеся соли классифицируются согласно рис. 2.3.

Различают также *двойные соли* — образованные двумя металлами и одним кислотным остатком ($KAl(SO_4)_2$, $NaTi(NO_3)_2$), *смешанные* — образованные одним металлом и двумя кислотными остатками ($CaClOCl$ (или $CaOCl_2$), $Sr(HS)Cl$) и *комплексные соли* (гл. 11): ($[Ag(NH_3)_2]ClO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$).

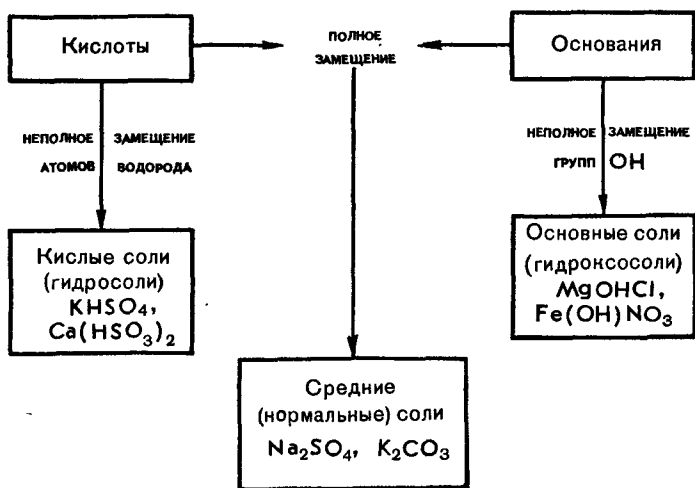


Рис. 2.3. Основные типы солей

Большинство неорганических солей представляют собой соединения с ионной кристаллической структурой и относительно высокими температурами плавления и кипения. Многие соли хорошо растворимы в воде.

Систематическое название соли полностью связано с систематическим названием кислоты, производным от которой является эта соль, например:

Na_2SO_4 — тетраоксосульфат (VI) натрия;
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — гептаоксодихромат (VI) калия;
 $\text{Cs}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ — тетраоксосульфат (VI) железа (II)-дицеция;
 KHSO_3 — триоксосульфат (IV) водорода-калия.

Традиционные названия солей также составляются из названий анионов в именительном падеже и названий катионов в родительном падеже. Название аниона включает корень русского или латинского названия кислотообразующего элемента с добавлением суффикса, соответствующего той или иной степени окисления элемента. При этом различаются следующие случаи.

Если кислотообразующий элемент имеет только одну степень окисления, то добавляется суффикс **-ат**:

Na_2CO_3 — карбонат натрия; K_2SiO_3 — силикат натрия.

Если кислотообразующий элемент имеет две степени окисления, то при высшей степени окисления к корню добавляется суффикс **-ат**, а при низшей — **-ит**:

CaSO_4 — сульфат кальция; MgSO_3 — сульфит магния.

При наличии анионов, соответствующих четырем степеням окисления кислотообразующего элемента, их названия образуются таким образом:

для высшей степени окисления используются приставки **пер-** и суффикс **-ат**:

$\overset{+7}{\text{KBrO}_4}$ — пербромат калия;

затем (в порядке уменьшения степеней окисления) суффикс **-ат** без приставки:

$\overset{+5}{\text{KBrO}_3}$ — бромат калия;

суффикс **-ит**:

$\overset{+3}{\text{KBrO}_2}$ — бромит калия;

для наименьшей степени окисления — приставка **гипо-** и суффикс **-ит**:

$\overset{+1}{\text{KBrO}}$ — гипобромит калия.

В традиционных названиях солей сохраняются приставки **мета-**, **орто-**, а также числовые приставки **ди-**, **три-** и другие, которые имелись в названиях кислот:

Li_3BO_3 — ортоборат лития; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфат калия.

Традиционные названия средних солей наиболее употребительных оксокислот приведены в табл. 2.2.

При построении традиционных названий кислых солей к названию аниона средней соли добавляются приставка **гидро-** и числовая приставка, если количество атомов водорода в анионе больше единицы:

NaHSO_3 — гидросульфит натрия;
 KHCO_3 — гидрокарбонат калия;
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидрофосфат железа (II);
 $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ — тригидродифосфат калия.

Традиционные названия основных солей образуются добавлением к названию аниона средней соли приставки **гидроксо-**:

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — гидроксокарбонат меди (II);
 $(\text{FeOH})\text{ClO}_4$ — гидроксоперхлорат железа (II).

Если гидроксосоли рассматриваются как соль и гидроксид одновременно, то традиционное название должно звучать соответствующим образом, при этом несколько видоизменяется и формула:

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ — дигидроксид-карбонат димеди;
 $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ — гидроксид-фосфат дицинка.

Названия двойных и смешанных солей строятся обычным образом. Единственной особенностью при письменной записи является дефис, который разделяет двойную часть (катионную в первом случае и анионную — во втором), например:

двойные соли:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат алюминия-калия; $\text{NaTl}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат таллия (I)-натрия;

смешанные соли:

CaClOCl — хлорид-гипохлорит кальция;
 $\text{Sr}(\text{HS})\text{NO}_3$ — нитрат-гидросульфит стронция.

Таблица 2.2. Названия наиболее употребительных оксокислот и их солей

Оксокислоты		Формула	Традиционные названия средних солей
Название			
традиционное*	систематическое**		
Ортоборная	Триоксоборат(III)	H_3BO_3	Ортобораты
Угольная	Триоксокарбонат(IV)	H_2CO_3	Карбонаты
Метакремниевая	Триоксосиликат(IV)	H_2SiO_3	Метасиликаты
Ортокремниевая	Тетраоксосиликат(IV)	H_4SiO_4	Ортосиликаты
Мышьяковая	Тетраоксоарсенат(V)	H_3AsO_4	Арсенаты
Ортомышьяковистая	Триоксоарсенат(III)	H_3AsO_3	Ортоарсениты
Ортофосфорная	Тетраоксофосфат(V)	H_3PO_4	Ортофосфаты
Дифосфорная	Гептаоксодифосфат(V)	$H_4P_2O_7$	Дифосфаты
Ортофосфористая	Триоксогидрофосфат(III)	$H_2(PhO_3)$	—
»	Триоксофосфат(III)	H_3PO_3	Ортофосфиты
Фосфорноватистая	Диоксодигидрофосфат(I)	$H(Ph_2O_2)$	—
»	Диоксофосфат(I)	H_3PO_2	Гипофосфиты
Азотная	Триоксонитрат(V)	HNO_3	Нитраты
Азотистая	Диоксонитрат(III)	HNO_2	Нитриты
Хромовая	Тетраоксохромат(VI)	H_2CrO_4	Хроматы
Дихромовая	Гептаоксодихромат(VI)	$H_2Cr_2O_7$	Дихроматы
Серная	Тетраоксосульфат(VI)	H_2SO_4	Сульфаты
Сернистая	Триоксосульфат(IV)	H_2SO_3	Сульфиты
Марганцовистая	Тетраоксоманганат(VI)	H_2MnO_4	Манганаты
Марганцовая	Тетраоксоманганат(VII)	$HMnO_4$	Перманганаты
Хлорноватистая	Оксохлорат(I)	$HClO$	Гипохлориты
Хлористая	Диоксохлорат(III)	$HClO_2$	Хлориты
Хлорноватая	Триоксохлорат(V)	$HClO_3$	Хлораты
Хлорная	Тетраоксохлорат(VII)	$HClO_4$	Перхлораты

* Добавляется слово «кислота»

** Добавляется слово «водорода»

Гидраты и кристаллогидраты. В наиболее общем плане гидраты — соединения, содержащие в своем составе воду, например: $NH_3 \cdot H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $HCl \cdot 6H_2O$.

Кристаллические гидраты определенного состава носят название *кристаллогидратов*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $V_2O_5 \cdot X \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Как систематические, так и традиционные названия таких соединений начинаются со слова «гидрат» в именительном падеже с соответствующей числовой приставкой. Затем указывается систематическое или традиционное

название основного соединения в родительном падеже:

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — гидрат аммония;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — полигидрат оксида железа (III);

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат тетраоксосульфата (VI) меди (II),
пентагидрат сульфата меди (II).

Глава 3. СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом — электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Ядра атомов состоят из двух типов частиц (нуклонов) — *протонов* и *нейтронов* (табл. 3.1).

Линейные размеры атома $\sim 10^{-8}$ см, ядра $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ см.

3.1. ЯДРО

Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется *массовым числом* A , равным сумме чисел протонов (заряду ядра) Z и нейтронов N : $A = Z + N$.

Главной характеристикой атома является заряд ядра. Он определяет число электронов, находящихся вокруг ядра, т. е. принадлежность атома к данному виду химических элементов, и соответствует *атомному номеру* (в периодической системе элементов Менделеева — *порядковому номеру*) элемента.

В обозначении атома элемента отражаются массовое число и количество протонов — ${}^A_Z\text{Э}$, например ${}^{35}_{16}\text{S}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{230}_{90}\text{Th}$.

Атомы с одинаковыми значениями Z , но различными A и N (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$) называются *изотопами*, с одинаковы-

Таблица 3.1. Основные характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд	
		абсолютная, кг	относительная, а. е. м.	электрический, Кл	относительный
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0
Электрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

ми N , но различными Z и A ($^{288}_{88}\text{Ra}$, $^{230}_{90}\text{Th}$, $^{231}_{91}\text{Pa}$) — *изотонами*, с одинаковыми A , но различными Z и N ($^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$) — *изобарами*.

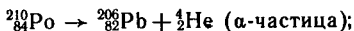
Относительная атомная масса элемента является средней величиной массовых чисел его природных изотопов с учетом их распространенности. Например, хлор в природе находится в основном в виде двух изотопов — $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,43 %) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,57 %). Относительная атомная масса хлора составляет $\frac{35 \cdot 75,43 + 37 \cdot 24,57}{100} = 35,491$.

Устойчивому состоянию ядер атомов соответствуют определенные соотношения чисел протонов и нейтронов: для легких элементов — $Z/N \approx 1$, для тяжелых — около 0,6.

При нарушении устойчивого протонно-нейтронного соотношения ядро (а вместе с ним и атом) становится радиоактивным. *Радиоактивностью* называется самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в другие ядра, сопровождающееся испусканием различных частиц.

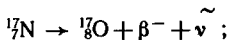
Основными типами радиоактивных превращений являются:

1) α -распад:

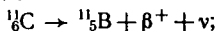


2) β -распад трех видов:

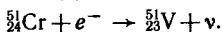
а) электронный за счет ядерного процесса ${}^0_0n \rightarrow {}^1_1p + \beta^- + \tilde{\nu}$:



б) позитронный (${}^1_1p \rightarrow {}^0_0n + \beta^+ + \nu$):



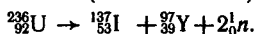
в) электронный захват (${}^1_1p + e^- \rightarrow {}^0_0n + \nu$):



В приведенных схемах β^- и β^+ — частицы с массой электрона и зарядами, соответственно равными -1 и $+1$, ν и $\tilde{\nu}$ — нейтрино и антинейтрино — элементарные частицы, не обладающие массой покоя и зарядом.

Кроме того, радиоактивные превращения часто сопровождаются испусканием γ -лучей, квантов жесткого электромагнитного излучения;

3) самопроизвольное (спонтанное) деление ядер:



Продолжительность жизни радиоактивного элемента характеризуется *периодом полураспада* $T_{1/2}$ — временем, за которое число ядер уменьшается в результате распада вдвое.

3.2. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМОВ

Основой современной теории строения атома являются законы и положения *квантовой (волновой) механики* — раздела физики, изучающего движение микрочастиц (электронов, протонов и других частиц, обладающих ничтожной массой).

Согласно квантовомеханическим представлениям, движущимся микрочастицам присуща двойственная природа: они являются частицами, но имеют волновой характер движения, т. е. микрочастицы обладают одновременно *корпускулярными и волновыми свойствами*. Математически это выражается *уравнением де Бройля*, согласно которому частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

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

где h — постоянная Планка; mv — импульс частицы.

Из волновых свойств микрочастиц вытекает очень важный вывод, известный под названием *принципа неопределенности Гейзенберга*:

микрочастица (так же, как и волна) не имеет одновременно точных значений координат и импульса.

Это проявляется в том, что чем точнее определяются координаты частицы, тем неопределеннее ее импульс (или связанная с ним скорость), и наоборот. Поэтому для описания движения микрочастиц используется *вероятностный подход*, т. е. определяется не их точное положение, а вероятность нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

Состояние (в квантовой механике синоним слова «движение») электрона в атоме описывается с помощью квантовомеханической модели — *электронного облака*, плотность соответствующих участков которого пропорциона-

льна вероятности нахождения там электрона. Поскольку такая вероятность существует даже на относительно большом расстоянии от ядра, электронное облако не имеет определенных четких границ. Поэтому обычно под электронным облаком данного электрона, характеризующегося волновой функцией ψ , понимают область околоядерного пространства, ограниченного условной поверхностью, которая охватывает примерно 90 % электронного облака. Эта область пространства называется также *орбиталью*.

Волновая функция ψ есть амплитуда трехмерной электронной волны, т. е. является *амплитудой вероятности* присутствия данного электрона в данной области пространства. Другими словами, колеблется не сам электрон, а вероятность его обнаружения в той или иной точке пространства. Произведение $\psi^2 \Delta V$ представляет собой вероятность нахождения электрона в элементарном объеме пространства ΔV , а ψ^2 — *плотность вероятности*, или *электронную плотность*.

Расчет волновой функции ψ , т. е. полное описание состояния электронного облака, в квантовой физике осуществляется с помощью *уравнения Шредингера*

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

где \hbar — постоянная Планка; m — масса электрона; E — общая энергия электрона; U — его потенциальная энергия.

Решение этого уравнения, т. е. математическое описание орбитали, возможно лишь при вполне определенных, дискретных значениях характеристик, получивших название *квантовых чисел*.

Главное квантовое число n определяет основной запас энергии электрона, иными словами, степень его удаления от ядра, или размер электронного облака (орбитали). Оно может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ .

Совокупность электронных состояний, имеющих одинаковое значение главного квантового числа n , называется электронным слоем (электронной оболочкой) или энергетическим уровнем. Они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4, 5 ... или соответствующими буквами K, L, M, N, O ...

Наименьшее значение энергии E соответствует $n=1$. Остальным квантовым состояниям отвечают более высокие значения энергий, и электроны, находящиеся на этих энергетических уровнях, менее прочно связаны с ядром.

Для атома водорода квантовое состояние с $n=1$ соответствует его наименьшей энергии и называется *основным* или *нормальным*: $E_1 = -13,6$ эВ. Состояния с $n=2, 3, 4 \dots$ называются *возбужденными*. Энергии, соответствующие им, связаны с E_1 выражением

$$E_n = -\frac{|E_1|}{n^2}.$$

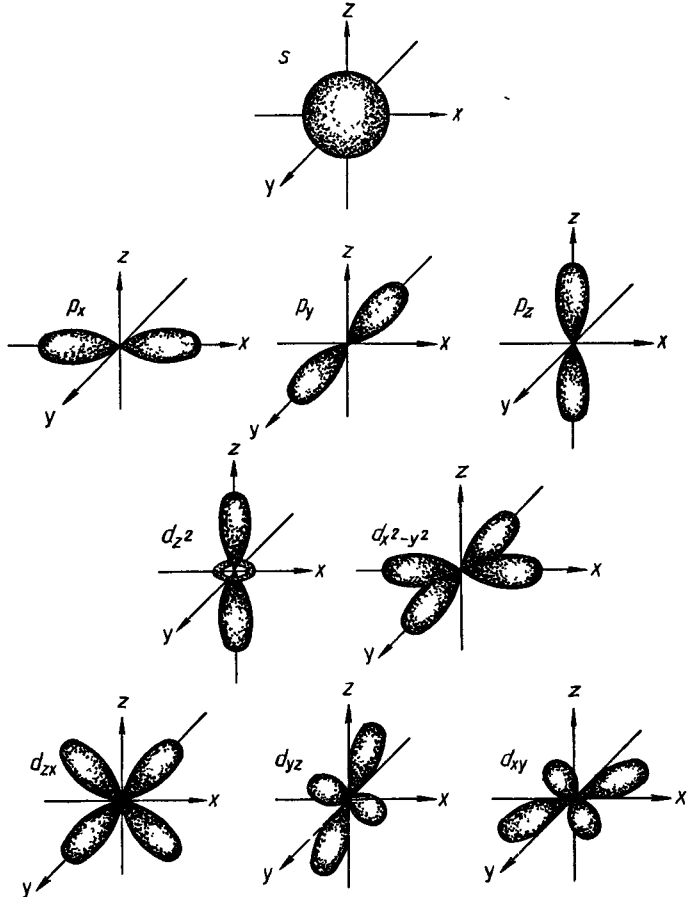
Орбитальное (побочное, или азимутальное) квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона $M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ и характеризует форму электронного облака. Оно принимает все целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Каждому n соответствует определенное число значений орбитального квантового числа, т. е. энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней, несколько различающихся по энергиям. Число подуровней, на которые расщепляется энергетический уровень, равно номеру уровня (т. е. численному значению n). Эти подуровни имеют следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число	0	1	2	3	4	
Подуровень		s	p	d	f	g

Формы орбиталей, соответствующие различным значениям l , приведены на рис. 3.1.

Таким образом, *энергетический подуровень* — это совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным набором квантовых чисел n и l . Такое состояние электрона, соответствующее определенным значениям n и l , записывается в виде сочетания цифрового обозначения n и буквенного l , например $4p$ ($n=4$; $l=1$); $5d$ ($n=5$; $l=2$).

Магнитное квантовое число m_l определяет значение проекции орбитального момента количества движения электрона M на произвольно выделенную ось z : $M_z = \frac{h}{2\pi} m_l$, т. е. характеризует пространственную ориентацию электронного облака. Оно принимает все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, например, при $l=0$



Р и с. 3.1. Форма и пространственная ориентация электронных облаков s -, p - и d -орбиталей

$m_l=0; l=1 \quad m_l=-1; 0; +1; l=2 \quad m_l=-2; -1; 0; +1; +2.$

В общем виде любому значению l соответствует $(2l+1)$ значений магнитного квантового числа, т. е. $(2l+1)$ возможных расположений электронного облака данного типа в пространстве. Следовательно, можно говорить, что число значений m_l указывает на число орбиталей с данным значением l . s -Состоянию соответствует одна орбиталь, p -состоянию — три, d -состоянию — пять, f -состоянию — семь и т. д. Все орбитали, принадлежащие одному

подуровню, имеют одинаковую энергию и называются *вырожденными*.

Общее число орбиталей, из которых состоит любой энергетический уровень (слой), равно n^2 , а число орбиталей, составляющих подуровень, — $(2l + 1)$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m_l , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, называется *атомной электронной орбиталью* (АО).

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный механический момент электрона, связанный с вращением его вокруг своей оси. Оно может иметь только два значения — $+1/2$ или $-1/2$.

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме определяется *принципом Паули*:

в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Следовательно, на одной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся друг от друга значениями спинового квантового числа (или, сокращенно, *спинами*); максимальная емкость энергетического подуровня — $2(2l + 1)$ электронов, а уровня — $2n^2$.

В табл. 3.2 приведены значения квантовых чисел для различных состояний электрона, а также указано максимальное число электронов, которое может находиться на том или ином энергетическом уровне и подуровне в атоме.

Распределение электронов в атоме, находящемся в основном состоянии (его *электронная конфигурация*), определяется зарядом ядра. При этом электроны размещаются согласно *принципу минимальной энергии*:

наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии из незанятых состояний.

Таблица 3.2. Квантовое состояние электронов, емкость энергетических уровней и подуровней

Электронная оболочка	Энергетический уровень n	Энергетический подуровень		Возможные значения m_l	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
		значение l	тип		на подуровне $(2l+1)$	на уровне n^2	на подуровне $(2l+1)^2$	на уровне $2n^2$
K	1	0	s	0	1	1	2	2
L	2	0	s	0	1	4	2	8
		1	p	-1; 0; +1	3		6	
M	3	0	s	0	1	9	2	18
		1	p	-1; 0; +1	3		6	
		2	d	-2; -1; 0; +1; +2	5		10	
N	4	0	s	0	1	16	2	32
		1	p	-1; 0; +1	3		6	
		2	d	-2; -1; 0; +1; +2	5		10	
		3	f	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	7		14	

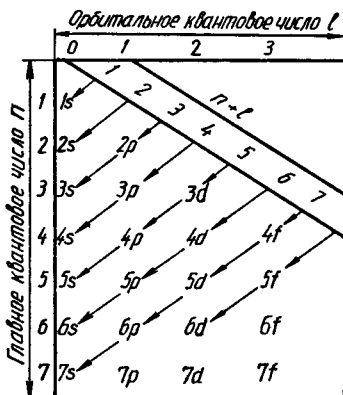


Рис. 3.2. Последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в атоме

Конкретная реализация этого принципа может быть осуществлена на основе *правила Клечковского*:

с ростом атомного номера элемента электроны размещаются последовательно на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n+l)$; при одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа n .

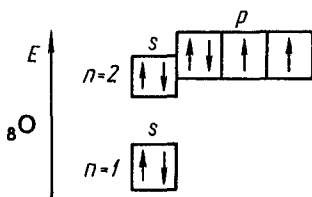
Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном соответствует следующему ряду: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p$ и т. д. (рис. 3.2).

При наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с *правилом Хунда*:

в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Это означает, что первоначально электроны заполняют все свободные орбитали данного подуровня по одному, имея при этом параллельные спины, и только потом происходит заполнение этих орбиталей вторыми электронами.

Существует два способа составления схем распределения электронов в атоме: 1) в виде формул электронных конфигураций, например для ${}_{19}\text{K} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, где показатель степени указывает число электронов на данном подуровне, и 2) в виде квантовых ячеек (клетка, кружок или черточка) — для изображения электронной орбитали и стрелок, направление которых указывает на ориентацию спинов электронов, — для обозначения электронов:



Глава 4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

4.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодический закон был открыт в 1869 г. великим русским ученым Д. И. Менделеевым и сформулирован им следующим образом: *свойства простых тел, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента служил атомный вес (относительная атомная масса). Развитие теории строения атома привело к установлению того факта, что главной характеристикой атома является положительный заряд его ядра. Поэтому в современной формулировке **периодический закон** гласит:

свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Заряд ядра (число протонов) равен атомному номеру элемента, определяет число электронов в атоме и, как следствие этого, строение его электронной оболочки в основном состоянии. Электронные конфигурации всех элементов приведены на правом форзаце книги.

4.2. СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Графическим изображением периодического закона является таблица периодической системы элементов. Формы такого изображения различны. Их известно более 500, но наиболее широко используются три: 1) *короткая*, 8-клеточная; 2) *полудлинная*, 18-клеточная; 3) *длинно-периодная*, 32-клеточная.

Принципиальный подход к построению таблиц единый — элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Физической основой структуры периодической системы элементов служит определенная последовательность формирования электронных конфи-

гураций атомов по мере роста порядкового (атомного) номера элемента Z .

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре типа элементов:

1) s -элементы — последним заполняется s -подуровень внешнего энергетического уровня;

2) p -элементы — p -подуровень внешнего энергетического уровня;

3) d -элементы — d -подуровень предпоследнего энергетического уровня;

4) f -элементы — f -подуровень третьего снаружи уровня.

Элементы со сходной электронной конфигурацией внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами.

Периодом в периодической системе называется последовательный ряд элементов (расположенных в порядке возрастания заряда ядер их атомов), электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (для первого периода s^1 и s^2) (табл. 4.1). При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего энергетического уровня.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (металл щелочной группы) и заканчивается благородным газом, которому предшествует неметалл, т. е. в периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связы-

Таблица 4.1. Последовательность заполнения энергетических подуровней у элементов различных периодов

Номер периода	Заполняемые энергетические подуровни	Максимальное число элементов
1	$1s$	2
2	$2s2p$	8
3	$3s3p$	8
4	$4s3d4p$	18
5	$5s4d5p$	18
6	$6s4f5d6p$	32
7	$7s5f6d7p$	32

вается с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Первые три периода содержат только *s*- и *p*-элементы. Четвертый и последующие включают в свой состав также элементы, у которых происходит заполнение *d*- и *f*-подуровней соответствующих внутренних энергетических уровней. *f*-Элементы объединяются в семейства, называемые лантанидами (*4f*-элементы) и актинидами (*5f*-элементы).

В длиннопериодном варианте периодической системы (табл. 4.2) отражается вся последовательность элементов в каждом периоде, в короткопериодном (на правом форзаце книги) и полудлинном (на левом форзаце) вариантах лантаниды и актиниды вынесены за пределы таблицы.

В вертикальных колонках, называемых *группами*, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. В короткопериодном варианте таблицы всего 8 групп, каждая из которых состоит из *главной* и *побочной подгруппы*. У элементов главных подгрупп последними заполняются *s*- и *p*-подуровни внешних энергетических уровней, электронные конфигурации которых являются основным фактором, определяющим химические свойства элементов. У элементов побочных подгрупп происходит заполнение внутренних $(n-1)$ *d*- и $(n-2)$ *f*-подуровней при наличии на внешнем энергетическом уровне (*ns*-подуровень) одного-двух электронов.

Элементы-аналоги (т. е. расположенные в одной подгруппе) имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при разных значениях главного квантового числа *n* и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Таким образом, при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов. В этом заключается физический смысл периодического закона.

Элементы главных и побочных подгрупп различаются своими химическими свойствами, однако им присуще и общее, что объединяет их в одну группу, — *номер группы*. Он, как правило, указывает число электронов, которое может участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы.

Таким образом, у элементов главных подгрупп ва-

(длиннопериодный вариант)

ЭЛЕМЕНТОВ																		
IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII				
													(H)	2	He			
														0,040	-	0,029		
													5	6	7	8	9	10
													B	C	N	O	F	Ne
													0,081	0,077	0,075	0,073	0,072	0,070
													0,098	0,091	0,092	-	-	-
													0,078	0,062	0,052	0,045	0,040	0,035
													13	14	15	16	17	18
													Al	Si	P	S	Cl	Ar
													0,118	0,118	0,110	0,102	0,099	0,094
													0,143	0,134	0,128	0,127	-	-
													0,131	0,107	0,092	0,081	0,073	0,066
22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
0,132	0,122	0,118	0,117	0,117	0,116	0,115	0,117	0,125	0,126	0,122	0,120	0,117	0,114	0,109				
0,147	0,134	0,130	0,132	0,126	0,125	0,124	0,128	0,138	0,139	0,139	0,139	0,140	-	-				
0,148	0,140	0,145	0,128	0,123	0,118	0,114	0,119	0,107	0,126	0,109	0,100	0,092	0,085	0,080				
40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
0,145	0,134	0,130	0,127	0,125	0,125	0,128	0,134	0,148	0,144	0,141	0,140	0,136	0,133	0,130				
0,160	0,146	0,139	0,136	0,134	0,134	0,137	0,144	0,154	0,166	0,162	0,159	0,160	-	-				
0,159	0,159	0,152	0,139	0,141	0,136	0,057	0,129	0,118	0,138	0,124	0,119	0,111	0,105	0,099				
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
0,156	0,144	0,134	0,130	0,128	0,126	0,127	0,130	0,134	0,149	0,148	0,154	0,146	0,146	0,145	0,140			
0,175	0,159	0,146	0,141	0,137	0,135	0,136	0,139	0,146	0,157	0,171	0,175	0,170	0,176	-	-			
0,155	0,148	0,141	0,136	0,131	0,127	0,123	0,122	0,119	0,113	0,132	0,122	0,130	0,121	0,115	0,109			
103	104	105	106	107	108	109	110											
(Lr)	Ku	(Ns)																
-	-	-																
-	0,16	-																
-	-	-																
d									p									

ются в разных рядах одного периода. В полудлинном варианте отсутствуют побочные подгруппы, так как *d*-элементы занимают клетки между *s*- и *p*-элементами. Родство элементов, находящихся в разных подгруппах одной группы в полудлинном варианте, отражается в том, что соответствующим подгруппам даются одинаковые номера, но с разными буквами: главным — А, по-

бочным — В. Таким образом, таблица этой формы содержит 16 групп. А- и В-группы объединяют элементы в *семейства* электронных аналогов, имеющих сходство и электронной структуры и химических свойств.

Такое же количество групп и в 32-клеточном варианте, но, в отличие от двух предыдущих, *f*-элементы внесены в таблицу под общим названием «*семейства*».

С 1985 г. Международный союз теоретической и практической химии (IUPAC) рекомендует использовать в полудлинном варианте периодической системы сквозную нумерацию вертикальных колонок (от 1 до 18). На левом форзаце она приведена наряду с традиционной.

4.3. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически с ростом заряда их ядер, все свойства, определяемые электронным строением, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. К таким свойствам относятся прежде всего различные химические и многие физические характеристики элементов: атомные и ионные радиусы, ионизационные потенциалы, сродство к электрону, степень окисления, атомный объем и др. Периодически изменяются также многие химические и физические свойства простых и сложных веществ, образованных элементами-аналогами.

Атомные и ионные радиусы. С точки зрения квантовой механики атом не имеет строго определенных границ, поэтому установить его абсолютные размеры невозможно.

В химической практике наиболее широко используются так называемые *эффективные* (т. е. проявляющие себя в действии) *радиусы* атомов, рассчитанные из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. На размер таких радиусов оказывают влияние различные факторы (структура вещества, характер связи, степень окисления элементов и т. д.). Поэтому необходимо различать радиусы атомов в соединениях с ковалентной, металлической и ионной связями (соответственно ковалентные, металлические и ионные радиусы). Ковалентные и металлические радиусы по смыслу отвечают понятию «*атомный радиус*».

Ковалентный радиус представляет собой половину

межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ.

Металлический радиус также равен половине расстояния между центрами двух соседних атомов в кристаллической решетке металла.

Эффективные радиусы, рассчитанные для кристаллов с преимущественно ионным типом связи, получили название *ионных радиусов*. При этом различают радиусы положительных ионов (катионов), которые всегда меньше атомных радиусов соответствующих элементов, и радиусы отрицательных ионов (анионов), которые больше атомных радиусов. Межъядерное расстояние рассматривается как сумма ионных радиусов катиона и аниона.

Довольно часто ионные радиусы рассчитываются и для тех случаев, когда химическая связь не может рассматриваться как ионная, например для многозарядных гипотетических ионов Cl^{7+} (в ClO_4^-), S^{6+} (в SO_4^{2-}), P^{5+} (в PO_4^{3-}) и т. д. Ионные радиусы в данном случае следует рассматривать как некий параметр, позволяющий оценить межатомное расстояние тогда, когда оно экспериментально не определено.

В последнее время достаточно широкое распространение получило представление об *орбитальном радиусе*, под которым понимается теоретически рассчитанное расстояние от ядра до главного максимума электронной плотности внешней орбитали. Радиус внешней орбитали атома или иона определяет атомный или ионный орбитальный радиус. В отличие от эффективного, орбитальный радиус является характеристикой свободного атома или иона, т. е. не зависит от природы химической связи, что создает определенные трудности при использовании таких величин для реальных химических соединений.

В табл. 4.2, а также в таблицах по атомным характеристикам различных элементов (второй раздел) указаны значения соответствующих радиусов для всех элементов. При этом ионные радиусы r приведены по шкале, в которой в качестве базовых используются $r_{\text{F}^-} = 0,133$ нм и $r_{\text{O}^{2-}} = 0,140$ нм.

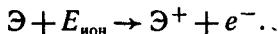
Закономерности изменения рассмотренных параметров в системе элементов имеют периодический характер. Наиболее общие из них следующие:

- 1) в периодах по мере роста заряда ядер радиусы атомов уменьшаются;
- 2) в группах с ростом заряда ядер радиусы атомов

увеличиваются, при этом в группах А такое увеличение происходит в бóльшей степени, чем в группах В.

Потенциал ионизации. Сродство к электрону. Химическая активность элемента определяется способностью его атомов терять или приобретать электроны. Количественно это оценивается энергией ионизации $E_{\text{ион}}$ атома (или потенциалом ионизации I) и его сродством к электрону $E_{\text{ср}}$.

Энергия ионизации — минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от невозбужденного атома для процесса



Наименьшее напряжение электрического поля, при котором происходит отрыв электрона, называется *потенциалом ионизации* I . Энергия ионизации выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электрон-вольтах на атом (эВ/атом), а ионизационный потенциал — в вольтах (В). Численное значение I в вольтах равно энергии ионизации в электрон-вольтах.

Отрыву первого электрона соответствует первый потенциал ионизации I_1 . Отрыву второго, третьего и последующих электронов — I_2, I_3 и т. д. При этом $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$.

Потенциал ионизации является сложной функцией некоторых свойств атома: заряда ядра, радиуса атома, конфигурации внешних электронных оболочек.

В табл. 4.3 приведены потенциалы ионизации различных порядков для элементов первых двух периодов периодической системы, а в таблицах по атомным характеристикам элементов различных групп — первые потенциалы ионизации всех элементов. Периодичность изменения I_1 в зависимости от порядкового номера элемента отчетливо выражена на рис. 4.1.

Способность атома образовывать отрицательно заряженные ионы характеризуется *сродством к электрону*, под которым понимается энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому в процессе $\text{Э} + e^- = \text{Э}^- + E_{\text{ср}}$.

Сродство к электрону $E_{\text{ср}}$ численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного иона Э^- . Эта величина выражается в электрон-вольтах на атом или килоджоулях на моль.

Значения сродства к электрону для большинства элементов приведены в соответствующих таблицах, а на

Таблица 4.3. Потенциалы ионизации элементов первого и второго периодов, В

ЭЛЕМЕНТЫ	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9
H	13,60								
He	24,58	54,40							
Li	5,39	75,62	122,42						
Be	9,32	18,21	153,85	217,66					
B	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
N	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	935,80	1101,8
Ne	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196,0

рис. 4.1 показана зависимость сродства к электрону от порядкового номера элемента.

Наибольшим сродством к электрону характеризуются элементы группы VIIA. У большинства металлов и у благородных газов сродство к электрону невелико или

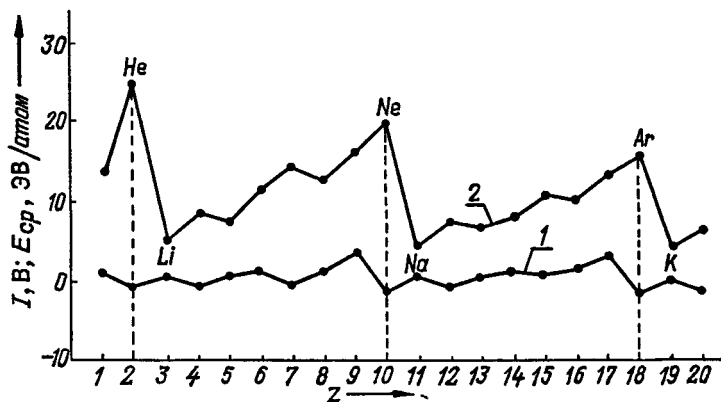


Рис. 4.1. Зависимость сродства к электрону (1) и первого потенциала ионизации (2) атомов от порядкового номера элемента.

Значение сродства к электрону взято с обратным знаком, что соответствует первому потенциалу ионизации ионов Э^-

Таблица 4.4. Электроотрицательность элементов

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			
1	H 2,10															He 5,50		
2	Li 0,97	Be 1,47														Ne 4,84		
3	Na 1,01	Mg 1,23														Ar 3,20		
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Cu 1,75	Ni 1,75	Co 1,70	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr 2,94
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,23	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ru 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	Xe 2,40
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La — Lu *	Hf 1,33	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,40	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96	Rn 2,06
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac — Lr * * *	Ku	Ns													

* ЛАНТАНИДЫ

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,14

** АКТИНИДЫ

Ac	Th	Pa	U	Mp	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lr
1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

даже отрицательно. Присоединение двух или большего числа электронов к атому, согласно квантовомеханическим расчетам, невозможно. Поэтому одноатомные многозарядные анионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} в свободном состоянии существовать не могут.

Электроотрицательность. *Электроотрицательность* χ — условная величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны.

Для практической оценки этой способности атома введена условная относительная шкала электроотрицательностей. По такой шкале наиболее электроотрицательным среди элементов, способных образовывать химические соединения, является *фтор*, а наименее электроотрицательным — *франций*. Согласно современным представлениям электроотрицательность рассматривается в более широком смысле как электростатическая сила, действующая между ядром и валентными электронами атома, т. е. как относительная характеристика стабильности электронной оболочки атома. С этой точки зрения гелий и неон имеют более высокие значения электроотрицательности, чем фтор, что является показателем исключительной стабильности электронных оболочек их атомов, т. е. невозможности образовывать устойчивые химические соединения.

Как следует из табл. 4.4, в периоде с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность возрастает, а в группе, как правило, убывает.

Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

5.1. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Основным условием образования химической связи является понижение полной энергии E многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов, т. е. $E_{AB} < E_A + E_B$ в случае образования вещества АВ из атомов А и В.

Природа химической связи, согласно современным представлениям, объясняется взаимодействием электри-

ческих полей, образуемых электронами и ядрами атомов, которые участвуют в образовании химического соединения. Поэтому более точно *химическую связь можно определить как взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.*

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую.*

Основными параметрами химической связи являются ее длина, прочность и валентные углы, характеризующие строение веществ, которые образованы из отдельных атомов.

Длина связи — это межъядерное расстояние между химически связанными атомами.

Угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов, называется *углом связи* или *валентным углом*.

Важнейшей характеристикой химической связи, определяющей ее прочность, является *энергия связи*. Количественно она обычно оценивается с помощью энергии, затрачиваемой на разрыв такой связи.

В случае молекулы воды



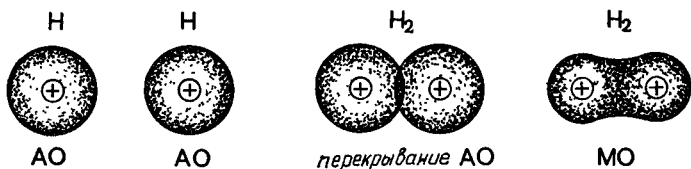
длина связи Н—О равна 0,096 нм, угол связи НОН — 104,5°, а энергия связи $E_{\text{ОН}} = 464$ кДж/моль.

5.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь—тип химической связи между двумя атомами, возникающей при обобществлении электронов, которые принадлежат этим атомам.

Образование молекулы водорода Н₂ из отдельных атомов — один из наиболее простых примеров возникновения ковалентной связи. Изолированные атомы, имеющие электроны с противоположно направленными спинами, при сближении притягиваются друг к другу, в результате чего их электронные облака (атомные орбитали — АО) перекрываются с образованием общего мо-

лекулярного облака (молекулярной орбитали — МО), максимальная плотность которого расположена в межъядерном пространстве:



Ядра атомов стягиваются к этой области повышенной электронной плотности до тех пор, пока не наступит равновесие между силами притяжения и межъядерного отталкивания. При этом понижается потенциальная энергия системы (рис. 5.1). Минимум на кривой 1 соответствует энергии связи в молекуле H_2 (максимальная энергия, выделяющаяся при ее образовании) и минимально возможному расстоянию между ядрами, когда силы отталкивания уравновешены силами притяжения (длина связи). Если спины электронов параллельны (кривая 2), потенциальная энергия системы из двух атомов непрерывно возрастает при их сближении и, следовательно, химическая связь не образуется.

Схематически образование молекулы водорода может быть изображено следующим образом: $H \cdot + \cdot H \rightarrow H : H$. Точками на схемах при химическом знаке элемента обозначаются внешние электроны. Обобществленная пара электронов обычно заменяется черточкой —, например $H-H$.

Точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, какими являются молекулы более сложные, чем H_2 , получить невозможно. Поэтому на практике используются приближенные методы квантовой механического расчета таких систем. Наиболее широко известны два метода — метод валентных связей (МВС) и метод молеку-

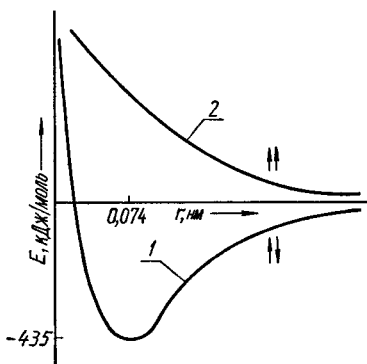


Рис. 5.1. Зависимость потенциальной энергии E системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния r :

1 — при образовании химической связи; 2 — без ее образования

лярных орбиталей (ММО) (последний будет рассмотрен далее — см. с. 66).

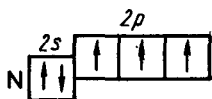
Основу МВС (или метода локализованных электронных пар) составляют следующие положения:

1) ковалентная связь образуется двумя атомами за счет двух электронов с антипараллельными спинами, т. е. химическая связь локализована между двумя атомами;

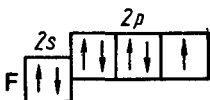
2) связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая;

3) ковалентная связь является тем более прочной, чем более полно перекрываются электронные облака.

Способы образования ковалентной связи. Валентность. Так как нахождение двух электронов в поле действия двух ядер энергетически выгоднее, чем пребывание каждого электрона в поле своего ядра, то в образовании ковалентной связи принимают участие все одноэлектронные орбитали внешнего энергетического уровня. Например, атом азота имеет три неспаренных электрона на внешнем уровне:

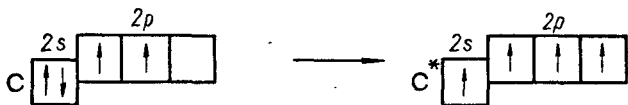


а атом фтора — один:



Поэтому данные атомы могут образовывать за счет таких электронов соответственно три и одну ковалентные связи.

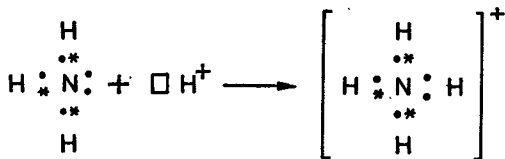
Число неспаренных электронов может увеличиваться при переходе атома в возбужденное состояние за счет «расспаривания»:



В этом случае атом способен образовывать большее число связей. «Расспаривание» электронов требует затраты энергии, которая компенсируется энергией, выде-

ляющейся при образовании связей, но, как правило, происходит лишь в пределах данного энергетического уровня. Переход электронов на свободные орбитали другого уровня энергетически невыгоден.

Образование ковалентной связи возможно и при взаимодействии атомов, один из которых имеет пару электронов, часто называемую *неподеленной*, а другой — свободную орбиталь. Неподеленная электронная пара становится общей для обоих атомов. Атом, предоставляющий электронную пару для образования связи, называется *донором*, а участвующий в обобществлении пары за счет свободной орбитали — *акцептором*. Подобный механизм образования ковалентной связи получил название *донорно-акцепторного*. Классический пример его — образование иона аммония NH_4^+ (точками обозначены электроны, принадлежащие атому азота, звездочками — атому водорода):



Связь, образовавшаяся по такому механизму, не отличается по своим характеристикам от остальных ковалентных связей азота с водородом, образованных по обычному механизму.

Таким образом, атомы способны образовывать ковалентную связь различным образом. При использовании МВС эта способность оценивается с помощью *валентности*. *Количественной мерой валентности является число ковалентных связей, образованных данным атомом, или, что то же самое, число орбиталей, используемых атомом для образования связей.*

Свойства ковалентной связи. К основным свойствам ковалентной связи относятся ее насыщаемость, направленность и поляризуемость.

Ковалентная связь между двумя атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков, т. е. можно говорить о *направленности* как свойстве этой химической связи.

Общее число ковалентных связей, которое способен образовывать тот или иной атом, ограничено. Оно опре-

деляется числом орбиталей атома, использование которых для образования химических связей энергетически выгодно. Так, элементы второго периода, у атомов которых внешний энергетический уровень состоит только из четырех орбиталей (одна s - и три p -типа), могут образовать не более четырех ковалентных связей. У атомов следующих периодов в образовании ковалентных связей могут принимать участие и d -орбитали как внешнего, так и предвнешнего энергетического уровня.

Ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью*. Это свойство состоит в том, что образование связывающей два атома электронной пары исключает ее участие в других химических взаимодействиях. Благодаря этому ковалентные соединения имеют строго определенный состав.

Электронные облака имеют различную форму и ориентацию, поэтому их взаимное перекрывание реализуется различными способами.

При перекрывании электронных облаков на линии, соединяющей атомы (ее часто называют линией или осью связи), формируется σ -связь (рис. 5.2).

π -Связь образуется при перекрывании электронных облаков в двух областях пространства, по обе стороны от линии связи (рис. 5.3).

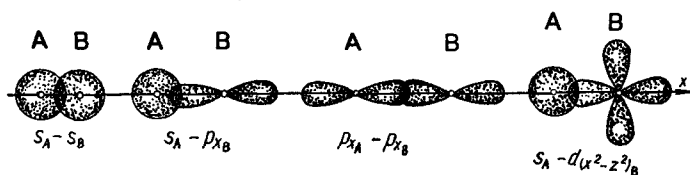


Рис. 5.2. Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании σ -связей

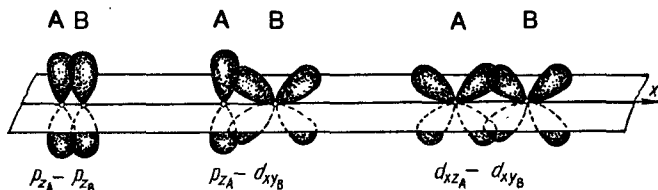
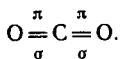


Рис. 5.3. Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании π -связей

δ -Связь образуется при перекрывании d -электронных облаков в четырех областях пространства, расположенных симметрично относительно линии связи (рис. 5.4).

Возникновение π - и δ -связей происходит между двумя атомами только тогда, когда они уже связаны σ -связью. В подобных случаях говорят о *кратности связи*, понимая под этим термином число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи. Например, в молекуле CO_2 каждый атом кислорода связан с атомом углерода двумя ковалентными связями — одной σ - и одной π -связью:



Молекула азота образована из двух атомов, связанных тремя ковалентными связями — одной σ - и двумя π -связями:

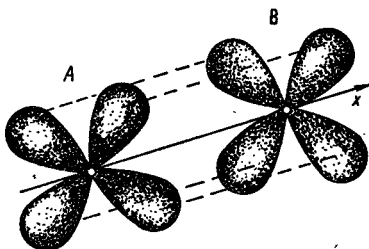


Рис. 5.4. Перекрывание двух d -орбиталей атомов А и В при образовании δ -связей

Увеличение кратности связи приводит к уменьшению межъядерного расстояния и упрочению связи между атомами.

Из табл. 5.1 видно, что энергия двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (или тройной $\text{C}\equiv\text{C}$) меньше удвоенной (или утроенной) энергии одинарной связи $\text{C}-\text{C}$, следовательно, σ - и π -связи энергетически неодинаковы.

В молекуле, образованной из атомов одного и того же элемента, общее электронное облако расположено симметрично в пространстве между ядрами. Такая ковалентная связь называется *неполярной*.

Таблица 5.1. Характеристики простых и кратных связей

Молекула	Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
C_2H_6	$\text{C}-\text{C}$	0,154	348
C_2H_4	$\text{C}=\text{C}$	0,135	635
C_2H_2	$\text{C}\equiv\text{C}$	0,120	830

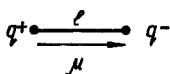
При возникновении ковалентной связи между атомами разных элементов общее электронное облако смещено в сторону атома более электроотрицательного элемента (табл. 4.4). Возникает асимметрия в распределении положительных и отрицательных зарядов между взаимодействующими атомами, поэтому вся двухатомная молекула представляет собой *электрический диполь*, а такая ковалентная связь называется *полярной*. Так, в молекуле HCl общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного хлора, что приводит к возникновению у него *эффективного отрицательного* ($-0,18$ заряда электрона), а у атома водорода — *эффективного положительного заряда* ($+0,18$ заряда электрона).

Расстояние между центрами тяжести эффективных зарядов ($q+$ и $q-$) называется *длиной диполя*.

Центры тяжести эффективных зарядов не совпадают с центрами ядер взаимодействующих атомов, поэтому длина диполя для отдельной связи всегда меньше длины связи.

Мерой полярности связи является *электрический момент диполя* (ЭМД) μ , представляющий собой произведение длины диполя l на абсолютный эффективный заряд q : $\mu = q \cdot l$. Электрический момент диполя обычно выражают в дебаях (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

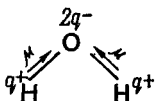
ЭМД связи является векторной величиной, направленной от положительного полюса диполя к отрицательному:



В многоатомных молекулах суммарный ЭМД молекулы равен векторной сумме ЭМД отдельных связей. Поэтому полярность или неполярность молекулы, определяемая ее ЭМД, зависит от симметричности распределения зарядов, которая, в свою очередь, обусловлена геометрической структурой молекулы. Так, молекула CO₂ является неполярной вследствие линейного строения, несмотря на полярность отдельных связей C—O ($\mu = 8,9 \times 10^{-29}$ Кл·м):

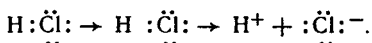


В то же время молекула H_2O из-за своего углового строения является полярной:

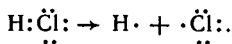


Многие свойства веществ, такие как растворимость, способность к диссоциации и др., в сильной степени зависят от полярности связей в веществе.

Полярность связей и всей молекулы в целом может изменяться под действием внешнего электрического поля или под действием другой молекулы или иона. Способность к такому изменению обычно характеризуется *поляризуемостью*. В результате поляризации неполярные молекулы могут стать полярными, а полярные превратиться в еще более полярные вплоть до полного разрыва отдельных связей с образованием положительных и отрицательных ионов:



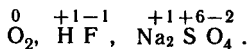
Такого типа разрыв связей называется *гетеролитическим*. В отличие от него *гомолитический* разрыв имеет место при распаде молекул на атомы или радикалы:



Степень окисления. Для качественной характеристики сдвига электронных пар, образующих химические связи, от одного атома к другому в химическом соединении широко используется условная величина, называемая степенью окисления.

Степень окисления — это заряд, который приобрел бы атом в соединении, если бы все электронные пары его химических связей полностью сместились в сторону более электроотрицательных атомов, или иначе — это условный заряд атома в соединении, вычисляемый исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов.

Численное значение этой характеристики выражается в единицах заряда и может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение, которое указывается обычно над символом элемента:



Количественно степень окисления определяется, как правило, числом валентных электронов, частично или полностью смещенных от данного элемента в химическом соединении (положительная степень окисления) или к нему (отрицательная степень окисления).

В основу такого расчета положен принцип, согласно которому алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона. При этом используется ряд простых положений, в соответствии с которыми степень окисления

- 1) атомов в простых веществах равна нулю;
- 2) простых ионов типа Cl^- , S^{2-} , K^+ , Mg^{2+} равна заряду иона;
- 3) фтора во всех его соединениях равна -1 ;
- 4) кислорода во всех соединениях равна -2 (исключая OF_2^{+2} и пероксиды $-\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-$);
- 5) водорода в большинстве соединений — $+1$, кроме соединений с металлами (гидридов) — -1 ;
- 6) щелочных металлов во всех соединениях равна $+1$, щелочноземельных металлов, Be, Mg, Zn, Cd — $+2$, а алюминия — $+3$.

Большинство остальных элементов имеют переменную степень окисления и, как правило, высшая положительная степень окисления численно равна номеру группы в периодической системе. У элементов групп IVA—VIIA низшая отрицательная степень окисления численно равна разности: № группы — 8.

Геометрия структур с ковалентным типом связей. Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул, называется *стереохимии*

В общем случае геометрия структуры определяется углами связи. Поскольку π - и δ -связи располагаются в тех же областях межъядерного пространства, что и σ -связи, и влияют только на длину и прочность связи между двумя атомами, геометрическая конфигурация молекул определяется в основном пространственной направленностью σ -связей.

Устойчивому состоянию молекулы соответствует геометрическая структура с минимально возможным значением потенциальной энергии.

В молекуле H_2O атом кислорода образует две σ -связи с атомами водорода за счет p -облаков внешнего энергетического уровня, ориентированных в атоме взаимно

перпендикулярно. Следовательно, угол связи Н—О—Н должен быть близок к 90° (рис. 5.5). Аналогично в молекуле NH_3 углы между связями, образованными тремя p -орбиталями атома азота, также должны быть близки к 90° , а вся молекула в целом должна иметь форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине (рис. 5.6). Однако экспериментально определенные валентные углы ($104,5^\circ$ в молекуле H_2O и $107,3^\circ$ в молекуле NH_3) отличаются от ожидаемых.

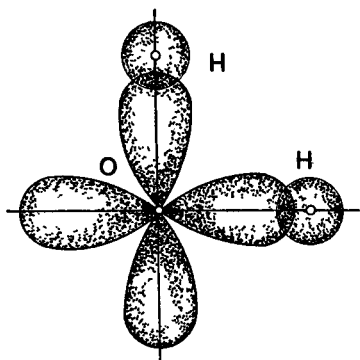


Рис. 5.5. Образование химических связей в молекуле воды за счет p -облаков атома кислорода

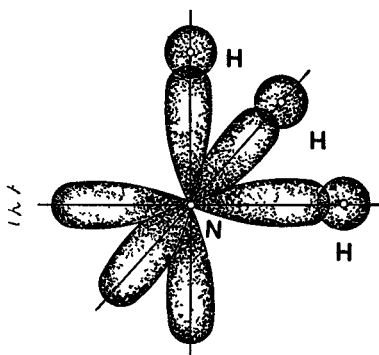
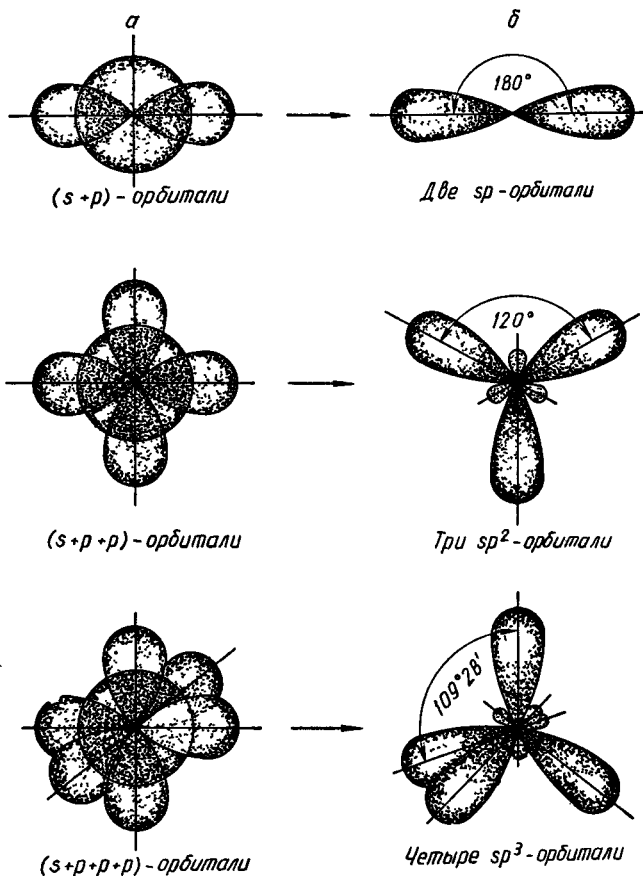


Рис. 5.6. Образование химических связей в молекуле аммиака за счет p -облаков атома азота

При участии в образовании σ -связей орбиталей разных типов, например в молекулах BeCl_2 , BF_3 , CH_4 , следовало бы ожидать формирование связей, отличающихся друг от друга по длине и прочности. Однако все связи Be—Cl , B—F , C—H равноценны и располагаются симметрично друг другу.

В рамках МВС эти факты объясняются на основе концепции *гибридизации атомных валентных орбиталей*. Согласно данной концепции, в образовании ковалентных связей участвуют не «чистые», а так называемые *гибридные*, усредненные по форме и размерам (а следовательно, и по энергии) орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей. Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов (рис. 5.7). *Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании π -связей участия не принимают.*



Р и с. 5.7. Некоторые типы гибридизации валентных орбиталей:
 α — исходные орбитали, δ — гибридные орбитали

Условия устойчивой гибридизации:

1) в гибридизации могут участвовать орбитали с близкими значениями энергий, т. е. s - и p -орбитали внешнего энергетического уровня и d -орбитали внешнего или предвнешнего уровня;

2) гибридная атомная орбиталь должна более полно перекрываться с орбиталями другого атома при образовании связей;

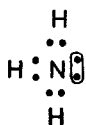
3) в гибридизации участвуют орбитали с достаточно высокой электронной плотностью, которыми в большин-

стве случаев являются орбитали элементов начальных периодов;

4) гибридные орбитали должны быть ориентированы в пространстве таким образом, чтобы обеспечить максимальное взаимное удаление друг от друга. В этом случае энергия их отталкивания (и, следовательно, энергия всей системы) минимальна.

Направление гибридных орбиталей определяет геометрическую структуру молекулы. Однако часто реальные углы связи отличаются от углов, соответствующих типу гибридизации. Основными причинами этих отклонений являются следующие.

1. Не все гибридные орбитали участвуют в образовании связи, часть из них — несвязывающие. Электронные пары, находящиеся на этих орбиталях, также называются *несвязывающими* (или *неподеленными*). Например, у атома азота в молекуле NH_3 одна пара электронов несвязывающая:



Связывающая электронная пара локализована между двумя атомами и поэтому занимает меньшее пространство, чем электронное облако несвязывающей пары. Вследствие этого отталкивающее действие несвязывающей пары (НП) проявляется в большей мере, чем связывающей (СП). По степени взаимного отталкивания электронные пары располагаются согласно ряду: НП—НП > НП—СП > СП—СП.

Уменьшение угла связи в ряду молекул CH_4 , NH_3 , H_2O объясняется увеличением числа несвязывающих орбита-

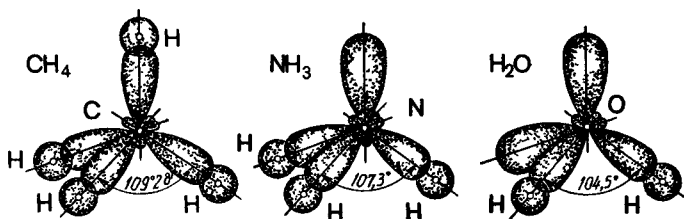


Рис. 5.8. Перекрытие атомных орбиталей в молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O (тип гибридизации центральных атомов — sp^3)

лей у центрального атома при одном и том же типе гибридизации (рис. 5.8).

2. Чем более электроотрицателен лиганд (атом-партнер центрального атома), тем меньше пространства вблизи центрального атома требуется для электронной пары (из-за более сильного смещения к лиганду) и, следовательно, тем в меньшей степени проявляется эффект отталкивания между связывающими парами. Так, в однотипных молекулах NF_3 и NH_3 угол связи FNF (102°) меньше, чем угол связи HNN ($107,3^\circ$).

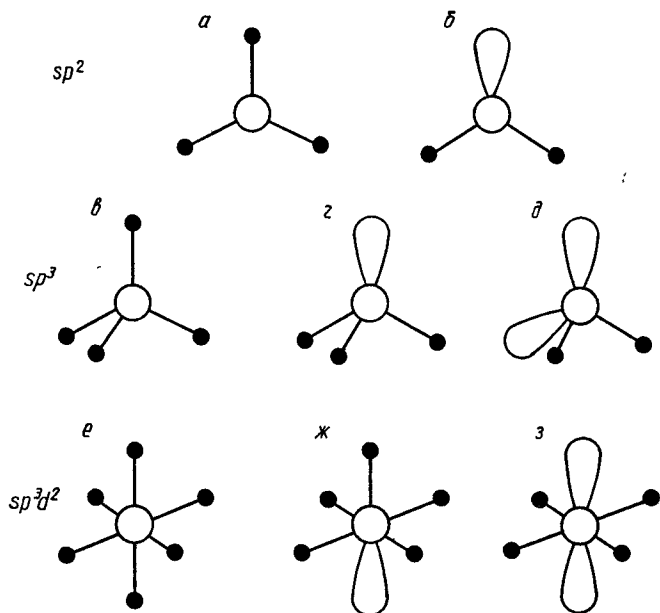
3. Электронное облако кратной (двойной или тройной) связи занимает большее пространство, чем одинарной, и поэтому обладает большим отталкивающим действием. Например, в молекуле COF_2 , имеющей плоскостное строение, углы связи FCO больше угла связи FCF :



В табл. 5.2 и на рис. 5.9 приведены виды геометрических конфигураций, соответствующих некоторым типам гибридизации центрального атома А с учетом влияния несвязывающих электронных пар.

Таблица 5.2. Геометрические конфигурации молекул, соответствующих различным типам гибридизации центрального атома

Тип гибридизации	Количество электронных пар атома А		Состав молекулы	Геометрическая конфигурация молекулы	Примеры
	СП	НП			
sp	2	0	AB_2	Линейная	BeCl_2
sp^2	3	0	AB_3	Треугольная	BCl_3
	2	1	AB_2	Угловая	SnCl_2
sp^3	4	0	AB_4	Тетраэдрическая	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$
	3	1	AB_3	Пирамидальная (тригональная пирамида)	NH_3, NF_3
sp^3d^2	2	2	AB_2	Угловая	H_2O
	6	0	AB_6	Октаэдрическая	SF_6
	5	1	AB_5	Пирамидальная (тетрагональная пирамида)	IF_5
	4	* 2	AB_4	Квадратная	XeF_4



Р и с. 5.9. Влияние несвязывающих электронных пар на геометрическую конфигурацию молекул при различных типах гибридизации центрального атома:

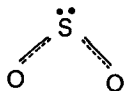
a — треугольная (плоский треугольник); *б* — угловая; *в* — тетраэдрическая; *г* — пирамидальная (тригональная пирамида); *д* — угловая; *е* — октаэдрическая; *ж* — пирамидальная (тетрагональная пирамида); *з* — квадратная

Число атомов В (в общем случае и число групп атомов), непосредственно связанных с центральным атомом А, называется его *координационным числом*. В соединениях с ковалентным типом связей координационное число атома равно числу σ -связей, которое связывает его с другими атомами.

Многоцентровые связи. Строение многих молекул с помощью метода валентных связей нельзя изобразить только одной валентной схемой с точной локализацией кратной связи, поскольку истинные свойства молекулы оказываются промежуточными между теми, которые отражаются в каждой отдельной схеме. Например, строение молекулы SO_2 можно изобразить двумя равнозначными (их часто называют *резонансными*) валентными схемами:



Поскольку в этой молекуле оба атома кислорода равноценны (и, следовательно, равноценны обе связи S—O), свойства молекулы лучше передает графическая формула с делокализованной π -связью:



где пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар в равной степени распределена между одной и другой связями S—O. Другими словами, эта электронная пара принадлежит не двум, а трем атомам и, следовательно, образованная ею связь является трехцентровой.

Примерами структур с многоцентровыми (делокализованными) π -связями служат HNO_3 , C_6H_6 , CO_3^{2-} .

Краткие основы теории молекулярных орбиталей. Метод валентных связей, давая наглядное представление об образовании и структуре многоатомных частиц, не всегда объясняет ряд свойств веществ, например спектральные и магнитные характеристики, природу образующихся связей, вклад неспаренных электронов в образование связей. Многие из этих факторов получают удовлетворительное объяснение при использовании другого подхода к объяснению и расчету ковалентной связи, получившего название *теории, или метода, молекулярных орбиталей* (ММО).

С позиций ММО каждый электрон принадлежит всей молекуле и движется в поле всех ее ядер и электронов, т. е. находится в орбитали, охватывающей всю молекулу. Такая орбиталь называется *молекулярной* (МО). Волновая функция, соответствующая ей, обозначается Ψ .

Совокупность всех МО молекулы рассматривается как ее электронная конфигурация. Описать молекулу в соответствии с ММО означает определить тип ее орбиталей, их энергию и выяснить характер размещения электронов по орбиталям в порядке возрастания их энергии. В строгой математической форме такая проблема неразрешима, поэтому обычно используются упрощенные подходы, наиболее известен из которых *метод линейной комбинации атомных орбиталей* (МО ЛКАО).

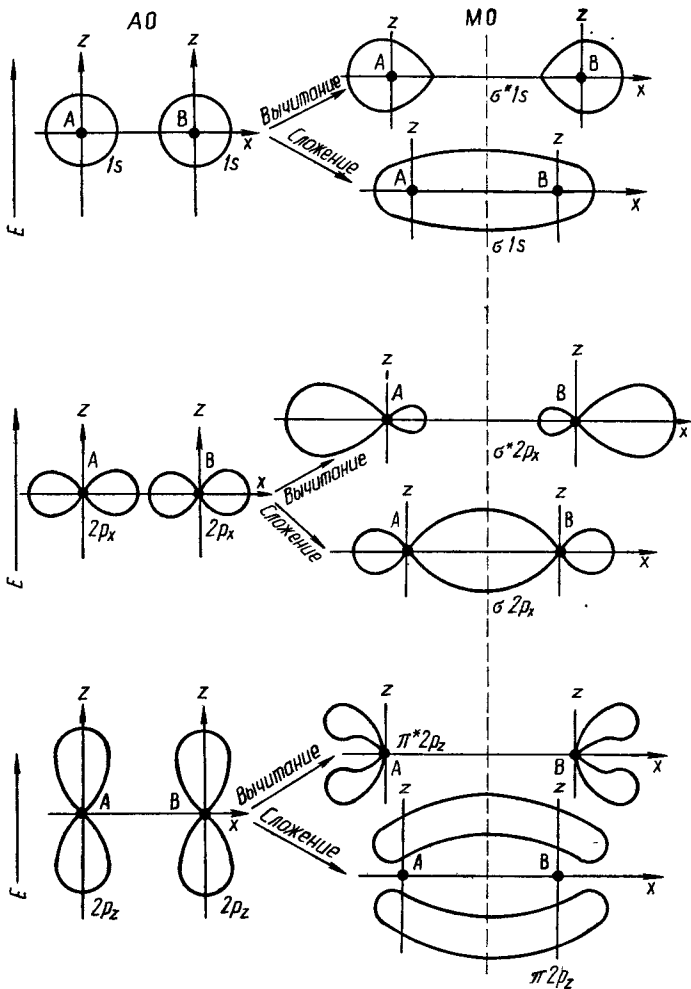


Рис. 5.10. Образование связывающих и разрыхляющих МО из исходных АО

Согласно этому методу молекулярные орбитали представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей исходных атомов, т. е. как результат сложения и вычитания волновых функций Ψ , характеризующих атомные орбитали. Так, для двухатомной молекулы АВ волновые функции МО являются линейной комбинацией атомных орбиталей ψ_A и ψ_B :

$$\Psi_{AB}^+ = C_1\psi_A + C_2\psi_B \text{ и } \Psi_{AB}^- = C_3\psi_A - C_4\psi_B,$$

где C_1, C_2, C_3, C_4 — коэффициенты, учитывающие долю участия соответствующих АО в образовании МО. Таким образом, при комбинации двух АО возникают две МО. Одна МО, являющаяся результатом сложения АО, характеризуется повышенной электронной плотностью в межъядерном пространстве, связывает атомы между собой и поэтому называется *связывающей* МО. Энергия такой орбитали меньше энергии исходных АО. Другая МО — результат вычитания функций — характеризуется пространственным разрывом электронной плотности между ядрами, т. е. электронная плотность в этом месте равна нулю и ядра атомов отталкиваются друг от друга. Такая МО называется *разрыхляющей*. Она энергетически менее выгодна, чем исходные АО.

Образование молекулярных орбиталей из исходных АО происходит при соблюдении определенных условий:

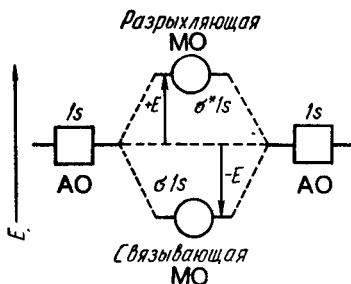
- 1) число образующихся МО должно быть равно числу исходных АО;
- 2) АО должны быть достаточно протяженными в пространстве, чтобы перекрываться в заметной степени. Поэтому АО внутренних слоев, практически не принимающие участия в образовании химических связей, в системе молекулярных орбиталей обычно не учитываются;
- 3) АО, образующие молекулярную орбиталь, должны иметь близкие значения энергии;
- 4) взаимодействующие АО должны иметь одинаковую симметрию относительно линии связи в молекуле.

Молекулярные орбитали в зависимости от симметрии относительно линии связи подразделяются на σ -, π -, δ - или f -орбитали (по аналогии с атомными s -, p -, d -, f -орбиталями).

На рис. 5.10 схематически показаны некоторые примеры образования связывающих и разрыхляющих МО из исходных АО. Здесь и дальше связывающие орбитали обозначаются как $\sigma 1s$, $\pi 2p_x$ и т. д., а разрыхляющие — $\sigma^* 1s$, $\pi^* 2p_x$ и т. д.

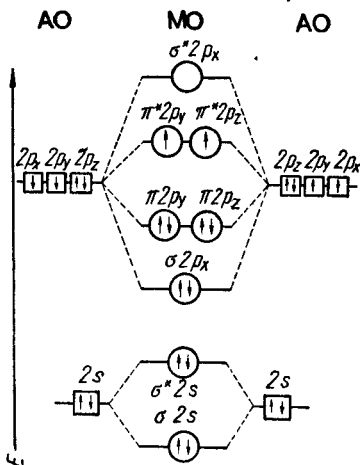
Образование МО из исходных АО обычно иллюстрируется с помощью энергетической диаграммы, на которой схематически изображаются атомные и молекулярные орбитали, расположенные в порядке возрастания их энергий (рис. 5.11).

Принципы распределения электронов по МО те же, что и по АО:



Р и с. 5.11. Энергетическая диаграмма АО и МО в системе из двух атомов водорода

Р и с. 5.12. Энергетическая диаграмма образования МО в молекуле кислорода

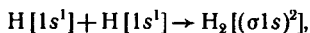


1) электроны заполняют молекулярные орбитали в порядке возрастания их энергий, начиная с наиболее низких;

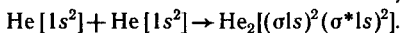
2) на каждой МО может находиться не более двух электронов (принцип Паули);

3) при наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с правилом Хунда.

Энергетическая диаграмма на рис. 5.11 соответствует образованию молекулярных структур из атомов элементов первого периода. Сам процесс образования, например, молекулы H_2 можно представить как



а в случае гипотетической молекулы He_2 — как



Оценка устойчивости молекулярной структуры сводится к определению энергетического баланса всех электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Упрощенно можно считать, что присутствие одного электрона на связывающей орбитали энергетически компенсируется наличием электрона на разрыхляющей орбитали. Поскольку в системе из двух атомов He число электронов на разрыхляющей МО равно числу электронов на связывающей МО, связь между этими атомами не образуется и данная молекула существовать не может. Таким образом, для возникновения устойчивости молекулярной

структуры необходимо, чтобы число электронов на связывающих молекулярных орбиталях (n_{e-} на $MO_{\text{связ}}$) превышало число электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях (n_{e-} на $MO_{\text{разр}}$).

В ММО число связей между атомами (валентность в МВС) заменяется понятием *порядка (кратности) связи*:

$$\text{порядок связи} = \frac{n_{e-} \text{ на } MO_{\text{связ}} - n_{e-} \text{ на } MO_{\text{разр}}}{2}$$

Следовательно, в молекуле H_2 порядок связи равен $(2-0)/2=1$, а в системе из двух атомов гелия $-(2-2)/2=0$.

Энергетическая диаграмма образования МО в двухатомной системе элементов второго периода показана на рис. 5.12 на примере молекулы O_2 . Как видно из диаграммы, молекула O_2 имеет два неспаренных электрона, что объясняет ее парамагнитные свойства.

Электронная конфигурация молекулы O_2 может быть записана в виде

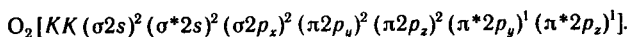


Таблица 5.3. Характеристики связей в молекулярных структурах на основе атомов кислорода

Молекулярная структура	Порядок связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
O_2^+	2,5	0,112	629
O_2	2	0,121	494
O_2^-	1,5	0,126	393

Поскольку электроны первого энергетического уровня (K -слой) у элементов второго периода не принимают участия в образовании связей, они составляют внутренний остов атомов в молекуле, обозначаемый K . Порядок связи в молекуле O_2 равен $(8-4)/2=2$. Отрыв одного электрона от молекулы O_2 приводит к увеличению кратности связи в образовавшемся молекулярном ионе O_2^+ до 2,5. В то же время при превращении O_2 в отрицательно заряженный ион O_2^- кратность связи понижается до 1,5. Это отражается на прочности и длине связи этих структур (табл. 5.3).

Энергетические диаграммы многоатомных молекул и молекул, образованных из атомов нижних периодов, имеют более сложный вид.

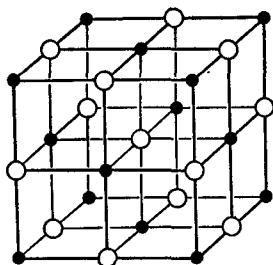
5.3. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь — это тип химической связи, энергия которой в основном определяется электростатическими силами притяжения противоположно заряженных ионов. Такую связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи, образованной атомами с сильно различающимися электроотрицательностями:

Соотношение электроотрицательностей атомов	Относительное расположение электронной пары между атомами	Тип связи
$\chi_A = \chi_B$	A : : A	Ковалентная (неполярная)
$\chi_A > \chi_B$	A : : B	Ковалентная (полярная)
$\chi_A \gg \chi_C$	A : C	Ионная связь

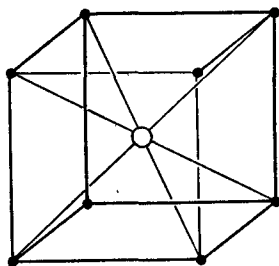
Ионная связь, как правило, возникает между атомами элементов групп IA и IIA, с одной стороны, и элементов группы VIIA — с другой. Но даже в соединениях, образованных этими элементами, не происходит полного разделения зарядов (т. е. полного перехода электрона от одного атома к другому) и электронная плотность между ионами не равна нулю. Поэтому более правильно говорить о степени ионности связи. Условно принято считать, что при $\Delta\chi > 1,9$ (эффективные заряды становятся больше $\pm 0,5$ заряда электрона) степень ионности больше 50 %, и поэтому атомы рассматриваются как ионы с целочисленными зарядами.

В ионном соединении ионы представляются в виде электрических зарядов со сферической симметрией силового поля. Такие заряды могут притягивать к себе независимо от направления неограниченное число зарядов (ионов) противоположного знака. В этой *ненаправленности* и *ненасыщаемости* и проявляется прежде всего отличие ионной связи от ковалентной.



Р и с. 5.13. Октаэдрическая координация ионов в структуре NaCl:

●—Na; ○—Cl



Р и с. 5.14. Кубическая координация ионов в структуре CsCl:

●—Cs; ○—Cl

Однако практически вокруг каждого иона расположено (*координировано*) ограниченное число противоположных ионов. Координационное число иона не зависит от его заряда, а определяется в основном соотношением размеров ионов разного знака (т. е. их радиусов r). При $\frac{r_{\text{катиона}}}{r_{\text{аниона}}} = 0,41 \div 0,73$ имеет место октаэдрическая ко-

ординация ионов с координационным числом, равным 6 (рис. 5.13), а при данном соотношении в пределах $0,73—1,37$ — кубическая с координационным числом, равным 8 (рис. 5.14), и т. д.

В целом же ионное соединение представляет собой гигантскую ассоциацию ионов противоположных знаков. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

5.4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

При обычных условиях металлы (за исключением ртути) существуют в виде кристаллов. Характерная особенность этих кристаллов — высокие значения координационных чисел.

Взаимодействие, удерживающее атомы металлов в едином кристалле, называется *металлической связью*.

Природа металлической связи подобна ковалентной связи: оба типа связи основаны на обобществлении валентных электронов. Однако в атомах металлов количество таких электронов значительно меньше количества вакантных орбиталей, поэтому они могут переходить из одной орбитали в другую. Невысокие энергии ионизации

металлов обуславливают легкость отрыва валентных электронов от атомов и перемещение по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов металлы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Таким образом, относительно небольшое количество электронов обеспечивает связывание всех атомов в кристалле металла. Связь такого типа, в отличие от ковалентной, является *нелокализованной* и *ненаправленной*. Именно этим объясняется пластичность металлов — способность необратимо менять свою форму под действием механических сил.

Упрощенно металл можно рассматривать как гигантскую молекулу, построенную из катионов, связанных между собой относительно свободными валентными электронами (*электронным газом*).

5.5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Молекулы способны к взаимодействию между собой. Наличие такого взаимодействия обуславливает переход вещества из газообразного в конденсированное (жидкое или твердое) состояние и, следовательно, определяет многие физические свойства веществ: температуры кипения и плавления, электрическую проводимость, теплопроводность, твердость, плотность и др.

Силы межмолекулярного взаимодействия (их часто называют *ван-дер-ваальсовыми силами*), как и химическая связь, имеют электрическую природу, но, в отличие от последних, очень слабые, проявляются на значительно больших расстояниях и характеризуются отсутствием насыщаемости.

Различают три типа межмолекулярного взаимодействия, обусловленного электростатическим притяжением молекул (рис. 5.15).

Ориентационное (или *диполь-дипольное*) взаимодействие осуществляется в результате взаимной ориентации соответствующих полюсов полярных молекул при их сближении друг с другом. Энергия ориентационного взаимодействия определяется прежде всего электрическим моментом диполя молекул (т. е. их полярностью): чем выше ЭМД молекул и меньше расстояние между ними, тем больше энергия такого взаимодействия.

Индукционное взаимодействие — это электростатическое взаимодействие полярной и неполярной молекулы.

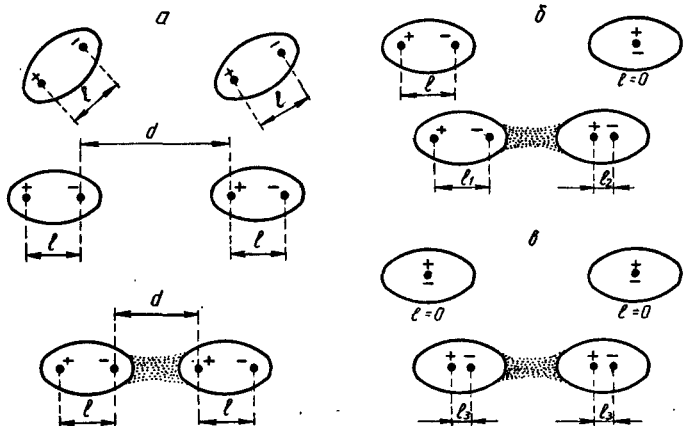


Рис. 5.15. Типы межмолекулярного взаимодействия:

a — ориентационное; *b* — индукционное; *в* — дисперсионное, *l* — длина диполя; *d* — межмолекулярное расстояние

В неполярной молекуле под действием поля полярной возникает наведенный (или индуцированный) диполь, который притягивается к постоянному диполю полярной молекулы. Подобное явление может наблюдаться и для полярных частиц, в результате чего увеличивается диполь-дипольное взаимодействие. Энергия индукционного взаимодействия определяется электрическим моментом диполя полярной молекулы и поляризуемостью неполярной молекулы.

Таблица 5.4. Вклад отдельных составляющих в общую энергию межмолекулярного взаимодействия

Молекула	ЭМД молекулы, $\times 10^{29}$ Кл·м	Поляризуемость	Энергия взаимодействия, кДж/моль			Общая энергия, кДж/моль	$T_{\text{кип. К}}$
			ориентационного	индукционного	дисперсионного		
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
CO	0,39	1,99	0	0	8,79	8,79	81
HCl	3,4	2,63	3,34	1,011	16,72	21,07	188
HBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,4	0,58	0,30	60,47	61,35	238
NH ₃	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	239,6
H ₂ O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

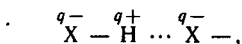
Дисперсионное взаимодействие возникает в результате взаимного притяжения так называемых *мгновенных диполей*. Диполи такого типа возникают в неполярных молекулах в любой момент времени вследствие несовпадения электрических центров тяжести электронного облака и ядер, вызванного их независимыми колебаниями. Согласно квантовомеханическим представлениям, мгновенные диполи в системе взаимодействующих частиц возникают синхронно, взаимосогласованно.

Дисперсионное взаимодействие — наиболее универсальное и проявляется между любыми молекулами. Благодаря ему возможен перевод в жидкое или твердое состояние веществ, состоящих из неполярных молекул, таких как водород, азот, кислород, инертные газы. Энергия этого взаимодействия определяется поляризуемостью молекул.

Относительная величина вклада отдельных составляющих в общую энергию межмолекулярного взаимодействия зависит от двух основных электростатических характеристик молекулы — ее полярности и поляризуемости, которые, в свою очередь, определяются размерами и структурой молекулы (табл. 5.4).

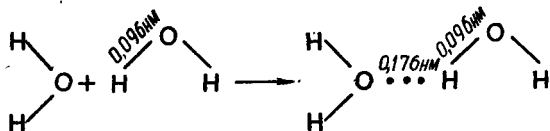
5.6. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Одной из разновидностей межмолекулярного взаимодействия является водородная связь. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы:



где X — атом одного из наиболее электроотрицательных элементов — F, O, N, реже Cl или S.

Возникновение водородной связи (на схеме она показывается тремя точками) обусловлено прежде всего тем, что у атома водорода имеется только один электрон, который при образовании полярной ковалентной связи с сильноэлектроотрицательным элементом смещается в сторону этого элемента. На атоме водорода возникает высокий эффективный положительный заряд, что в сочетании с отсутствием внутренних электронных слоев позволяет другому атому сближаться до расстояний, близких к длинам атомных связей:



В первом приближении образование водородной связи можно объяснить электростатическим взаимодействием между молекулами. Однако в отличие от обычного диполь-дипольного взаимодействия, механизм возникновения водородной связи в значительной степени обусловлен и донорно-акцепторным взаимодействием, где донором является атом электроотрицательного элемента одной молекулы, а акцептором — атом водорода другой. Поэтому водородная связь обладает свойствами направленности и насыщенности, во многом определяя структуру вещества в конденсированном состоянии, например кристаллическую структуру льда, где каждый атом кислорода в молекулах H_2O тетраэдрически связан с четырьмя атомами водорода — двумя ковалентными и двумя водородными связями (рис. 5.16).

Энергия водородной связи примерно на порядок ниже энергии химической связи, но в несколько раз выше энергии межмолекулярного взаимодействия.

Наличие водородной связи существенно влияет на физические и химические свойства веществ. В частности, аномально высокие температуры плавления и кипения

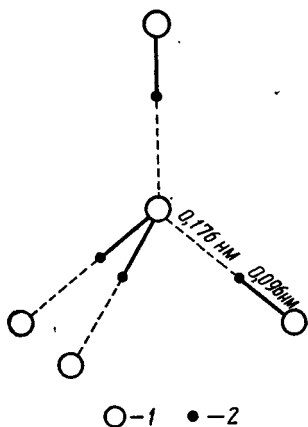


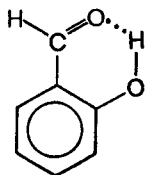
Рис. 5.16. Фрагмент кристаллической структуры льда:

1 — атомы кислорода; 2 — атомы водорода

H_2O , HF , NH_3 объясняются образованием ассоциатов за счет водородной связи.

Большое значение водородные связи имеют в химии органических соединений, полимерах, белках. Особая роль воды в живой природе, протекание многих биохимических процессов также во многом объясняются существованием водородных связей.

Кроме межмолекулярной, возможно образование и внутримолекулярной водородной связи, как, например, в молекуле салицилового альдегида



Глава 6. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Различают *твердое, жидкое и газообразное* агрегатные состояния вещества. Твердое и жидкое состояния объединяются общим названием «конденсированное состояние».

Агрегатное состояние вещества в общем случае определяется температурой и давлением. Обычно при характеристике агрегатного состояния вещества имеются в виду стандартные условия: температура 298,15 К, давление 101,325 кПа.

При очень высокой температуре устойчиво газообразное состояние, при низкой, наоборот, все вещества находятся в конденсированном состоянии. Повышение давления способствует переходу вещества в конденсированное состояние.

Твердое вещество может находиться в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллическое состояние является наиболее устойчивым.

6.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Для кристаллического состояния характерно строго определенное расположение частиц (атомов, ионов, молекул) во всем объеме кристалла, т. е. в расположении частиц существует *дальний порядок*. Это обуславливает *анизотропию* кристаллического вещества, или различие физических свойств (теплопроводность, прочность, коэффициент преломления света и др.) кристалла в разных направлениях.

Располагаясь в кристалле строго определенным обра-

зом, частицы образуют кристаллическую решетку, в узлах которой они находятся. *Кристаллическая решетка* — характерное для кристалла расположение атомов, ионов или молекул, обладающее периодической повторяемостью в трех измерениях.

В зависимости от природы частиц, образующих кристалл, и характера связи между ними различают четыре основных типа структур кристаллических веществ, или кристаллических решеток, — атомную, ионную, металлическую и молекулярную (рис. 6.1).

В узлах *атомной кристаллической решетки* находятся атомы одинаковых или различных элементов, соединенные между собой ковалентными связями. В последнее время эти структуры часто относят к неорганическим полимерам. Типичными примерами таких веществ являются алмаз и кварц. Строение атомных кристаллических решеток определяется валентностями образующих их элементов и направленностью связей.

Ионные кристаллические решетки построены из положительно и отрицательно заряженных ионов, между которыми действуют электростатические (*кулоновские*) силы притяжения. Ионы могут быть простыми, например в кристалле NaCl , и сложными, например в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Строение ионных кристаллов определяется главным образом отношением радиусов разноименно заряженных и отталкиванием одноименно заряженных ионов.

Металлическая кристаллическая решетка состоит из катионов металла, между которыми относительно свободно перемещаются валентные электроны. Отрицательный заряд таких электронов, иногда называемых элект-

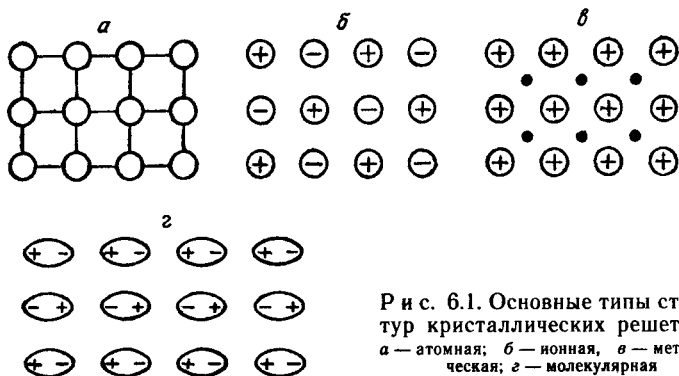


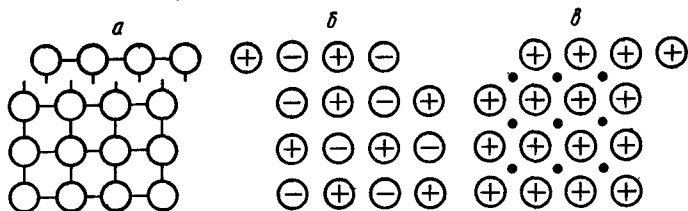
Рис. 6.1. Основные типы структур кристаллических решеток: а — атомная; б — ионная, в — металлическая; г — молекулярная

ронным газом, компенсирует положительные заряды катионов металла и удерживает их в узлах кристаллической решетки. Строение кристаллических решеток металлов соответствует принципу плотнейшей упаковки шаров, когда каждый катион окружен 12, в некоторых случаях 8 соседними катионами, т. е. для металлических решеток характерны высокие координационные числа.

В узлах *молекулярной кристаллической решетки* расположены молекулы, связанные между собой слабыми межмолекулярными связями. Характер межмолекулярных сил и энергия взаимодействия молекул определяются их природой: между неполярными молекулами действуют дисперсионные силы; энергия взаимодействия между полярными молекулами складывается из дисперсионных, ориентационных и индукционных сил. Если молекулы содержат связи N—H, O—H и F—H, например NH₃, H₂O, HF, CH₃OH, CH₃COOH, то существенный вклад в энергию взаимодействия между такими молекулами вносит водородная связь. От природы молекул зависит и строение молекулярных кристаллов. Кристаллы, построенные из неполярных молекул, характеризуются высокими значениями координационных чисел, например у иода координационное число равно 12. Если между молекулами действуют водородные связи, как, например, у льда, координационное число может понижаться до 4.

К веществам с атомной и ионной структурой понятие молекулы как наименьшей частицы вещества не применимо, поскольку в кристаллах таких веществ выделить молекулу в качестве отдельной структурной частицы нельзя: любой взятый атомный или ионный кристалл представляет собой гигантскую молекулу. Поэтому в применении к таким веществам часто используется термин «формульная масса» вместо «молекулярная масса» (гл. 1).

Свойства кристалла в большой мере зависят от типа кристаллической решетки. Для атомных (и в меньшей степени для ионных) кристаллов характерны высокие температуры плавления и большая твердость, низкие электрическая проводимость и теплопроводность. Такие свойства обусловлены особо прочными связями между атомами или ионами. Вместе с тем вещества с атомной и ионной структурой отличаются хрупкостью. При механическом воздействии на кристалл отдельные слои кристаллической решетки смещаются относительно друг друга (рис. 6. 2). Смещение приводит либо к разрыву



Р и с. 6.2. Сдвиг слоев в атомных (а), ионных (б) и металлических (в) кристаллических решетках при механическом воздействии

направленных ковалентных связей у атомных кристаллов, либо к нарушению правильного расположения разноименно заряженных ионов у ионных кристаллов, что резко уменьшает энергию их взаимодействия. В кристаллах металлов электронное облако связи равномерно распределено по всему объему кристалла, отсюда высокая электрическая проводимость и теплопроводность металлов. Сдвиг одного слоя кристаллической решетки относительно другого не приводит к разрыву химической связи, что и обуславливает пластичность металлов. Так как энергия взаимодействия между молекулами в молекулярных кристаллах невелика, для веществ с такой структурой характерны низкие температуры плавления, летучесть и невысокая твердость.

Важнейшей характеристикой любой кристаллической решетки является ее энергия.

Энергия кристаллической решетки равна энергии, которую необходимо затратить на удаление составных частей кристаллической решетки на бесконечно большое расстояние друг от друга, измеряется в кДж/моль.

Если газ, образующийся в результате возгонки кристалла, состоит из тех же частиц, что и сам кристалл, то энергия кристаллической решетки равна энергии возгонки и ее можно определить экспериментально. Это относится к атомным, металлическим и молекулярным кристаллам. При испарении ионных кристаллов в газовую фазу переходят молекулы или атомы, вследствие чего определить экспериментально энергию кристаллической решетки таких кристаллов нельзя. В этом случае расчеты проводят на основании закона Гесса (гл. 7), исходя из экспериментальных данных по энергиям других процессов. Наибольшая энергия кристаллической решетки характерна для ионных и атомных кристаллов, меньшая — для металлических и еще меньшая — для молекулярных кристаллов.

6.2. ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Форму кристаллов изучает *кристаллография*. Кристаллические решетки описываются с помощью трех кристаллографических осей a , b и c . В отличие от обычных координатных осей, кристаллографические оси имеют конечный размер и могут располагаться под углами, отличными от 90° (рис. 6.3).

Кристаллографические оси и углы между ними задают длину ребер и их взаимную ориентацию в элементарной ячейке кристаллической решетки.

Элементарная ячейка — это часть кристаллической решетки, включающая все элементы симметрии, которыми обладает данный кристалл. В трехмерном пространстве она представляет собой параллелепипед. Таким образом, оси a и b определяют длину ребер в основании, а ось c — высоту параллелепипеда. Углы α , β и γ характеризуют *сингонию* («сходноугольность») *кристаллической решетки*. В зависимости от равенства или неравенства этих углов между собой различают семь видов сингонии и четырнадцать типов элементарных ячеек (табл. 6.1, рис. 6.4).

Одно и то же вещество в зависимости от условий может образовывать различные кристаллические формы. Это явление называется *полиморфизмом* (многоформенностью). Различные кристаллические формы одного и того же вещества называются *полиморфными модификациями*. Примерами полиморфных модификаций могут служить алмаз, графит, карбин.

Существование различных веществ в одной и той же кристаллической форме называется *изоморфизмом* (равноформенностью), а такие вещества — *изоморфными*.

При совместной кристаллизации различных веществ, если частицы, из которых они состоят, близки по размерам и однотипны, могут образовываться *смешанные кристаллы*. В таких кристаллах при сохранении формы кристаллической решетки, характерной для одного вещества, частицы этого вещества замещаются однотипными

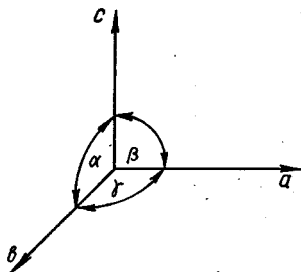
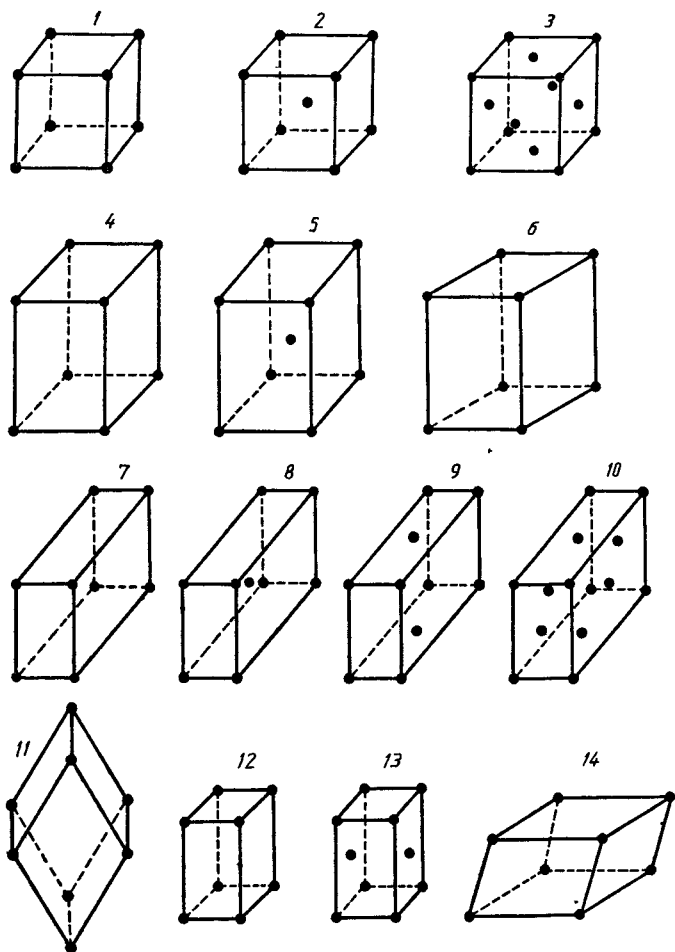


Рис. 6.3. Система кристаллографических осей

Таблица 6.1. Характеристики элементарных ячеек

Сингония	Углы между осями	Длина ребер	Форма	Номер на рис. 64
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Куб	1
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Объемноцентрированный куб	2
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Гранецентрированный куб	3
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Призма на квадратном основании	4
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Объемноцентрированная призма на квадратном основании	
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a \neq b \neq c$	Правильная шестиугольная призма	6
Ромбическая (орторомбическая)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Прямоугольный параллелепипед	7
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед	8
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямоугольный параллелепипед	9
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Гранецентрированный прямоугольный параллелепипед	10
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	Ромбоэдр	11
Моноклиная	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Прямой параллелепипед	12
	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямой параллелепипед	13
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	Произвольный параллелепипед	14

частицами другого вещества. Смешанные кристаллы называются *твердыми растворами замещения*. Если при совместной кристаллизации частицы вещества-примеси намного меньше частиц основного вещества, то меньшие частицы могут размещаться в пустотах (*междоузлиях*) кристаллической решетки основного вещества, образуя *твердые растворы внедрения*. К ним относятся сплавы ряда металлов, твердые растворы MgF_2 в LiF и др.



Р и с. 6.4. Основные системы кристаллов:

1—3 — кубические; 4, 5 — тетрагональные; 6 — гексагональная; 7—10 — ромбические; 11 — ромбоэдрическая; 12, 13 — моноклинные; 14 — триклинная

При внедрении в молекулярную кристаллическую решетку одного вещества молекул другого образуются *соединения включения*, которые называются также *клатратными соединениями* или *клатратами*. Примерами клатратов являются гидраты газов, которые образуются за счет включения в междоузлия кристаллов льда молекул газов Ar , Xe , H_2S , Cl_2 и др.

6.3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ

В соответствии с зонной теорией любой кристалл рассматривается как единая система взаимодействующих частиц. *Зонная теория* — это теория молекулярных орбиталей для системы с очень большим ($\sim 10^{23}$) числом частиц.

В кристалле, как в любой многоатомной системе, количество молекулярных орбиталей должно равняться сумме орбиталей атомов, образующих кристалл. Как видно из рис. 6.5, взаимодействие в кристалле большого числа атомов ($N \sim 10^{23}$) приводит к появлению практически сплошного спектра энергий молекулярных орбиталей, количество которых, как минимум, равно числу взаимодействующих атомов, т. е. к образованию *энергетической зоны*.

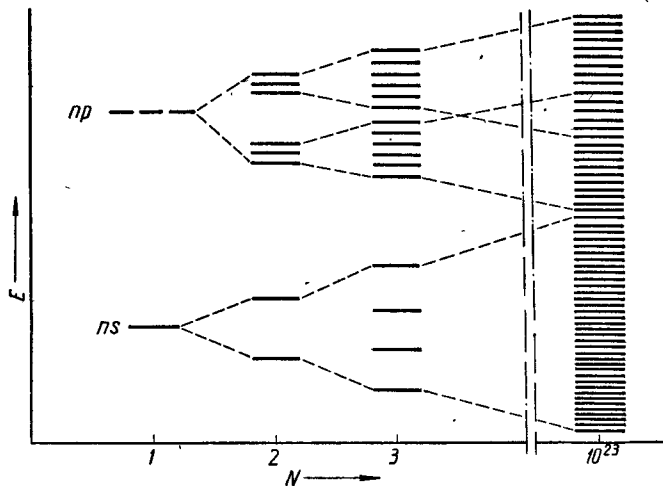
Подобно тому, как в изолированном атоме электроны могут находиться только на строго определенных энергетических уровнях, в кристалле также существуют *зоны разрешенных и запрещенных энергий* (рис. 6.6).

Энергетические уровни, на которых находятся валентные электроны, образуют *валентную зону*. Совокупность свободных, не занятых электронами уровней (валентных орбиталей), расположенных энергетически выше валентной зоны, в некоторых случаях в пределах ее, называется *зоной проводимости*.

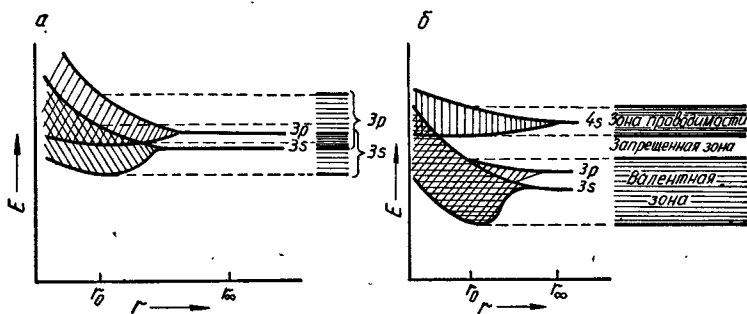
В зависимости от природы взаимодействующих атомов и типа кристаллической решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрываться или не перекрываться друг с другом. В последнем случае между валентной зоной и зоной проводимости возникает энергетический разрыв, называемый *запрещенной зоной*.

В зависимости от ширины запрещенной зоны ΔE все кристаллические вещества подразделяются на проводники (металлы), полупроводники и диэлектрики (изоляторы).

В металлах валентная зона и зона проводимости перекрываются между собой, т. е. $\Delta E = 0$. Это и обуславливает способность валентных электронов в металле свободно перемещаться по всему объему кристалла или двигаться направленно под влиянием внешнего электрического поля. Отсутствие запрещенной зоны у металлов объясняется тем, что в их кристаллах *s*- и *p*-зоны перекрываются, а число валентных электронов мало по сравнению с числом вакантных орбиталей в валентной зоне. Например,



Р и с. 6.5. Построение энергетических зон при последовательном соединении атомов



Р и с. 6.6. Возникновение энергетических зон в кристаллах натрия (а) и кремния (б):

r — межатомное расстояние; r_{∞} — r в случае изолированных атомов; r_0 — r в кристаллах

в кристалле натрия $3s$ -зона занята лишь наполовину и полностью свободна перекрывающаяся с ней $3p$ -зона. В кристалле магния $3s$ -зона занята полностью, но, как и у натрия, с ней перекрывается свободная p -зона. У алюминия $3s$ -зона занята целиком, а $3p$ -зона только на $1/6$, т. е. из максимально возможного числа $6N$ электронов в p -зоне содержится лишь N электронов, $5N$ орбиталей вакантны. Благодаря наличию вакантных орбиталей в

валентной зоне, а также перекрыванию s - и p -зон электроны в кристаллической решетке металла беспрепятственно переходят из валентной зоны в зону проводимости.

В отличие от рассмотренных металлов, следующий элемент третьего периода—кремний образует ковалентный кристалл, в котором связи образованы четырьмя эквивалентными sp^3 -гибридными орбиталями третьего слоя, образующими единую sp^3 -гибридную валентную зону. Все связывающие орбитали в кристалле кремния заселены электронными парами, т. е. валентная зона полностью занята. Электроны этой зоны локализованы на своих энергетических уровнях и перемещаются внутри зоны, другими словами, участвовать в электрической проводимости не могут.

Ближайшей по энергии зоной проводимости к sp^3 -гибридной валентной зоне в кристалле кремния является зона, образованная перекрыванием вакантных $3d$ -орбиталей того же слоя и близких к нему по энергии $4s$ -орбиталей. Так как эта зона с валентной зоной не перекрывается, т. е. разделена запрещенной зоной, то для перехода электронов в зону проводимости необходимо их возбуждение (нагревание, облучение и т. д.). Если ширина запрещенной зоны превышает 4 эВ, то возбудить электрическую проводимость в веществе путем нагревания невозможно, поскольку кристалл расплавится раньше, чем возникнет проводимость.

В кристалле кремния ширина запрещенной зоны равна 1,12 эВ и валентные электроны легко, при небольшом нагревании или возбуждении другим путем, переходят в зону проводимости. Вещества, у которых ширина запрещенной зоны составляет 0,1—4,0 эВ, относятся к полупроводникам. Принципиальное отличие полупроводников от проводников заключается в том, что у первых с увеличением температуры электрическая проводимость растет, у вторых — наоборот, уменьшается.

В кристалле алмаза, как и в кристалле кремния, валентная зона, образованная sp^3 -гибридными орбиталями, полностью заполнена. Однако в кристалле алмаза, в отличие от кристалла кремния, ближайшая по энергии к валентной зона может быть образована только за счет перекрывания s - и p -орбиталей третьего слоя. Вследствие большой разности в энергии электронов второго и третьего слоя ширина запрещенной зоны у алмаза равна 5,7 эВ. Вещества, у которых ширина запрещенной зоны превышает 4 эВ, относятся к изоляторам.

Таким образом, кристалл алмаза при энергетическом воздействии на него в пределах устойчивости кристаллической решетки проводником электрического тока не является.

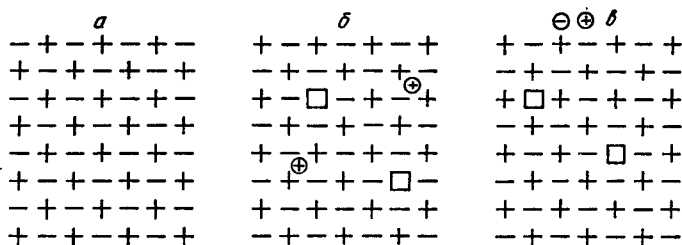
Для ионных кристаллов ширина запрещенной зоны составляет около 6 эВ. У молекулярных кристаллов энергетические уровни локализованы в пределах молекул и энергетические зоны не возникают. Поэтому указанные вещества относятся к изоляторам.

6.4. ДЕФЕКТЫ В РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Строгие стехиометрические соотношения между элементами, входящими в состав какого-либо соединения, соблюдаются лишь для соединений, имеющих молекулярную структуру. У веществ с немолекулярной структурой эти соотношения не соблюдаются. Точно так же в применении к реальным кристаллам кристаллическая решетка со строго определенными повторяющимися параметрами является условной схемой, от которой всегда наблюдаются отклонения.

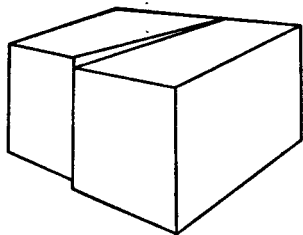
Отклонения от идеального расположения атомов в кристаллической решетке, а также от строгой стехиометрии состава называются *дефектами кристалла*. Такие дефекты — неотъемлемая и характерная особенность строения реальных кристаллов. Они оказывают большое, а в некоторых случаях и определяющее влияние на физико-химические свойства кристаллических веществ.

Основной тип дефектов — *точечные дефекты*. Существуют два механизма образования таких дефектов. По одному механизму при образовании кристалла в его объеме могут остаться незанятыми отдельные узлы кристаллической решетки, т. е. возникнут *вакансии*. Вакансии



Р и с. 6.7. Точечные дефекты в ионных кристаллах:

a — идеальный кристалл; *b* — дефект по Френкелю; δ — дефект по Шоттки
□ — вакансии



Р и с. 6.8. Линейный дефект кристалла (винтовая дислокация)

могут возникать и в результате их диффузии в объеме с поверхности, где они появляются вследствие либо испарения атома с поверхностного слоя, либо выхода его

с поверхностного слоя на саму поверхность. В ионных кристаллах по условию электронейтральности на каждую анионную вакансию должна приходиться катионная. Дефекты этого типа называются *дефектами по Шоттки* (рис. 6.7, в). По другому механизму, вакансии возникают в результате перехода атома или иона из данного узла кристаллической решетки в соседнее междуузлие без выхода из объема кристалла. При этом наряду с вакансией появляется дислоцированный атом или ион. Такие дефекты называются *дефектами по Френкелю* (рис. 6.7, б).

Линейные дефекты в кристаллах, образующиеся в процессе их роста или пластической деформации, называются *дислокациями* (рис. 6.8).

6.5. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Для жидкого агрегатного состояния характерны *изотропия* — одинаковость физических свойств по всем направлениям и *текучесть* — способность легко изменять внешнюю форму под воздействием малых нагрузок. По высокой плотности и малой сжимаемости жидкости близки к твердым телам. В жидкостях существует *ближний порядок* в расположении молекул, который проявляется в том, что число соседних молекул у каждой молекулы, а также их взаимное расположение в среднем для всех молекул в объеме жидкости одинаково. У жидкостей сильно выражена *самодиффузия*, т. е. непрерывные переходы молекул с места на место.

Физико-химические свойства жидкости зависят от природы образующих ее частиц и от интенсивности их взаимодействия между собой.

6.6. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Аморфное состояние характеризуется изотропностью и отсутствием четко фиксируемой точки плавления. Для такого состояния в расположении частиц наблюдается только *ближний порядок*.

Аморфные вещества встречаются в двух формах: в форме однородного компактного твердого материала, получаемого при переохлаждении жидкости, и в форме дисперсного материала (порошка). Последний отличается от поликристаллического отсутствием точки плавления.

Твердый аморфный материал, который образуется при переохлаждении жидкости, называется *стеклом*. Стекло можно определить и как продукт плавления, перешедший при охлаждении в твердое состояние без кристаллизации.

Аморфное состояние вещества является термодинамически нестабильным и при благоприятных условиях переходит в кристаллическое.

Глава 7. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой описывают законы, которые изучает *термодинамика*. Применение законов термодинамики в химии позволяет решить вопрос о принципиальной возможности различных процессов, условиях их осуществления, определить степень превращения реагирующих веществ в химических реакциях и оценить их энергетику.

Системой называют вещество или совокупность веществ, которые подвергаются теоретическому или экспериментальному изучению. *Внешняя среда* — вещества, окружающие систему.

Система называется *открытой*, если через границу (реальную или условную), разделяющую систему и внешнюю среду, может происходить обмен веществом и энергией, например жидкость и ее пар. Система называется *закрытой*, если она может обмениваться с внешней средой энергией и не может обмениваться веществом, например газ в баллоне, твердые или жидкие вещества в изолированном сосуде. *Изолированная* система не в состоянии обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энер-

гией, например запаянная ампула, полностью изолированная от внешней среды. В данной главе рассматриваются только закрытые системы.

Обмен энергией между системой и внешней средой может осуществляться в различных формах: тепловая, механическая, электрическая энергия, энергия излучения могут превращаться друг в друга. В превращениях, происходящих в ходе химических реакций, участвуют, как правило, *тепловая энергия Q* и *механическая (или работа A)*. Единица измерения энергии — джоуль (Дж).

Тепловая и механическая энергия — алгебраические величины. Знаки величин Q и A в термодинамике рассматриваются по отношению к системе. Энергия, получаемая системой, обозначается знаком «+», отданная системой — знаком «-».

Переменные величины, определяющие состояние системы, называются *параметрами состояния*. Среди них в химии наиболее часто используются давление, температура, объем, состав системы. Состояние системы и происходящие в ней изменения характеризуются также с помощью *функций состояния*, зависящих от параметров состояния и не зависящих от пути перехода системы из одного состояния в другое. К ним относятся внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, изобарно-изотермический потенциал и др.

Процессы, протекающие при постоянном давлении, — *изобарные*, при постоянном объеме — *изохорные*, при постоянной температуре — *изотермические*. Большинство химических реакций протекают в открытых сосудах, т. е. при постоянном давлении, равном атмосферному.

7.1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Внутренняя энергия системы U — это ее *полная энергия*, состоящая из кинетической энергии (энергия поступательного, колебательного и вращательного движения) и потенциальной энергии (энергия притяжения и отталкивания) всех частиц системы, исключая потенциальную и кинетическую энергию системы как целого. Определить можно лишь изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_2 и U_1 — внутренняя энергия системы в состоянии 2 и 1 соответственно.

Если система обменивается с внешней средой тепловой энергией Q и механической энергией (или работой)

А и при этом переходит из состояния 1 в состояние 2, то согласно *первому началу термодинамики*, являющемуся следствием закона сохранения энергии, количество энергии, которое выделяется или поглощается системой в форме теплоты Q и работы A , т. е. $Q + A$, равно изменению полной энергии системы, т. е. ΔU , при переходе системы из одного состояния в другое:

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

Иными словами, изменение внутренней энергии ΔU системы, переходящей из состояния 1 в состояние 2, есть алгебраическая сумма всех энергий, обменивающихся с внешней средой.

Для химической реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow cC + dD$ тепловым эффектом (теплотой) Q при температуре T называется тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при взаимодействии реагентов A и B в стехиометрических соотношениях с образованием продуктов C и D ; реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре T .

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и температуре T равен Q_v , при постоянном давлении и температуре $T - Q_p$.

В ходе химических реакций совершается в основном работа против сил внешнего давления, которая зависит от изменения объема системы.

Для изохорного процесса, поскольку объем системы не изменяется ($V = \text{const}$), $A = 0$. Следовательно,

$$\Delta U = Q_v. \quad (7.1)$$

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и температуре T соответствует изменению внутренней энергии системы в ходе реакции.

Q_v , как и U , — функция состояния системы.

Примеры реакций, протекающих при постоянном объеме, — реакции в закрытом сосуде (автоклаве), между твердыми и жидкими веществами без выделения газов, между газами, если их количество не меняется.

Для изобарных процессов $A^* = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$, следовательно,

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V, \quad (7.2)$$

* С учетом принятых в термодинамике условий знаков, работа положительна, если система ее получает ($\Delta V < 0$), и отрицательна, если система совершает работу против сил внешней среды ($\Delta V > 0$).

или $U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$, откуда получаем $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Функция $U + pV$, обозначенная через H , называется *энтальпией*. Энтальпия есть функция состояния, имеет размерность энергии. Введя обозначение $U + pV = H$, получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (7.3)$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре T соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции.

Q_p , как и Q_v , — функция состояния системы.

Для экзотермической реакции $Q_v < 0$, $\Delta U < 0$, $Q_p < 0$, $\Delta H < 0$; для эндотермической — $Q_v > 0$, $\Delta U > 0$, $Q_p > 0$, $\Delta H > 0$.

Исходя из выражений (7.1) — (7.3), получаем

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

$$Q_p = Q_v + p\Delta V.$$

Для процессов, в которых не участвуют газообразные вещества, значения ΔV и $p\Delta V$ невелики, поэтому значения Q_p и Q_v , ΔH и ΔU близки.

Из уравнения газового состояния $pV = nRT$ следует $p\Delta V = \Delta nRT$. Значит, для реакции между идеальными газами

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT,$$

где Δn — разность между количеством образовавшихся газообразных продуктов и количеством исходных газообразных веществ.

При невысоких температурах слагаемое ΔnRT обычно мало по сравнению с Q_p и Q_v . Для реакции, у которой $\Delta n = 0$, например $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, справедливо $Q_p = Q_v$.

Дальше в главе рассматриваются изобарные процессы.

7.2. СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ И СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Тепловой эффект реакции зависит от природы реагентов и продуктов, их физического состояния, условий (T , p), в которых находятся реагенты и продукты, а так-

же от количества веществ, участвующих в реакции. Поэтому, чтобы тепловые эффекты различных реакций можно было сравнивать, необходимо точно указать условия, при которых эти реакции протекают, а также физическое состояние каждого компонента реакции. Предполагается также, что реагенты и продукты реакции взяты в стехиометрических количествах.

Обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях*: $p = 101$ кПа (точнее, 101,32 кПа) и $T = 298$ К (точнее, 298,15 К).

Важными величинами для термохимических расчетов являются энтальпии (теплоты) образования соединений. Они позволяют рассчитывать тепловые эффекты большого числа различных реакций. По энтальпиям образования можно судить также об устойчивости соединений относительно их распада на простые вещества.

Энтальпия (теплота) образования соединения — это изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ. Энтальпии образования соединений относят к определенным условиям (p , T) и выбирают определенные стандартные состояния для простых веществ.

Стандартная энтальпия (теплота) образования соединения $\Delta_f H^\circ$ равна изменению энтальпии (тепловому эффекту) реакции образования 1 моль этого соединения при $p = 101$ кПа и данной температуре T из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Эта величина выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль).

За *стандартное состояние* вещества принимают такое его физическое состояние, в котором чистое вещество наиболее устойчиво при $p = 101$ кПа и определенной постоянной температуре T . Температура может быть *любой постоянной*, но чаще всего это 298 К. Для твердых веществ наиболее устойчивым состоянием при давлении 101 кПа и температуре 298 К является кристаллическое, которое и принимается за стандартное. Для газов стандартное состояние — это состояние идеального газа при давлении 101 кПа. Для растворенных веществ и ионов за стандартное состояние принимают состояние при моляльности раствора $b = 1$ моль/кг; предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Если вещество при стандартных условиях может существовать в нескольких аллотропных формах, за стандартное состояние принимается более устойчивая при

этих условиях форма. Так, для углерода при стандартных условиях более устойчивой модификацией является графит. Он и принимается за стандартное состояние углерода в этих условиях.

По этой же причине за стандартное состояние для фосфора в стандартных условиях принимается красный фосфор, для серы — ромбическая сера, для кислорода — газообразный молекулярный кислород O_2 и т. д.

Стандартную энтальпию образования соединения чаще всего определяют при 298 К. Данная величина обозначается $\Delta_f H_{298}^\circ$. Так, стандартная энтальпия газообразного CO_2 при 298 К $\Delta_f H_{298}^\circ(CO_2) = -396$ кДж/моль представляет собой изменение энтальпии реакции $C_{(графит)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$, протекающей при давлении 101 кПа и температуре 298 К.

Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной 0, т. е. $\Delta_f H_{298}^\circ(O_2) = 0$, $\Delta_f H_{298}^\circ(C_{(графит)}) = 0$, однако $\Delta_f H_{298}^\circ(O_3) = 142,3$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(C_{(алмаз)}) = 1,828$ кДж/моль.

Энтальпия образования соединений может быть как отрицательной, так и положительной. Используя значения стандартных энтальпий образования соединений, можно сравнивать устойчивость соединения и простых веществ, из которых оно образовалось, а также устойчивость различных между собой соединений.

Если стандартная энтальпия образования отрицательна, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось. Если она положительна, соединение менее устойчиво, чем простые вещества, образовавшие его.

Эндотермические соединения ($\Delta_f H_{298}^\circ > 0$) неустойчивы и склонны к распаду. Получают их, как правило, не прямым синтезом из простых веществ, а косвенным путем.

В ряду однотипных соединений чем меньше стандартная энтальпия образования соединения $\Delta_f H_{298}^\circ$, тем больше его термическая устойчивость относительно разложения на простые вещества. Так, ZnO ($\Delta_f H_{298}^\circ = -350,6$ кДж/моль) более устойчив, чем CdO ($\Delta_f H_{298}^\circ = -260$ кДж/моль), а CdO более устойчив, чем HgO ($\Delta_f H_{298}^\circ = -90,9$ кДж/моль).

Тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Sigma \Delta_f H (\text{продуктов}) - \Sigma \Delta_f H (\text{реагентов}).$$

Для реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = [c\Delta_f H (C) + d\Delta_f H (D)] - [a\Delta_f H (A) + b\Delta_f H (B)].$$

Обычно определяют изменение стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям образования продуктов и реагентов при 298 К:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ реакц} = \Sigma \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{продуктов}) - \Sigma \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{реагентов}).$$

Если реакция образования соединения из простых веществ происходит в газовой фазе, то, в соответствии с законом Гесса, энтальпия образования соединения определяется изменением энергии при диссоциации и образовании химических связей простых веществ и соединения. Это позволяет рассчитывать энергию связей по энтальпиям образования соединений. Так, процесс образования HCl , из простых веществ

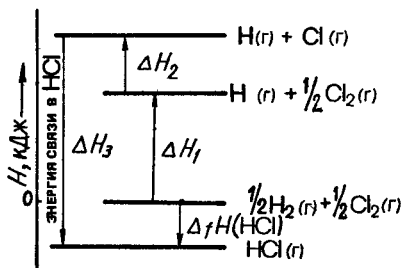
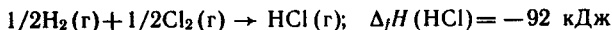
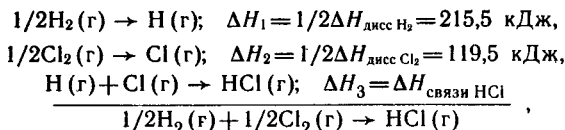


Рис. 7.1. Энтальпийная диаграмма образования HCl из простых веществ



можно условно представить проходящим через последовательные стадии диссоциации молекул H_2 и Cl_2 на атомы и образования связи между образовавшимися атомами H и Cl (рис. 7.1):



где $\Delta H_{\text{дисс}}$ и $\Delta H_{\text{связи}}$ — энергия диссоциации и образования ковалентных связей соответственно.

Если атомы А и В находятся в газообразном состоянии, то энергия образования связи А—В $\Delta H_{\text{связи АВ}}$ равна изменению энтальпии реакции $A(g) + B(g) \rightarrow (A-B)(g)$, идущей при $p = 101$ кПа и определенной температуре, как правило, 298 К. $\Delta H_{\text{связи АВ}} < 0$. Эта величина выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Энергия диссоциации связи А—В $\Delta H_{\text{дисс АВ}}$ равна изменению энтальпии обратной реакции, т. е. реакции гомолитического разрыва по схеме $A \div B \rightarrow A^\cdot + B^\cdot$. $\Delta H_{\text{дисс АВ}} > 0$.

Согласно закону Гесса, $\Delta_f H(\text{HCl}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 1/2\Delta H_{\text{дисс Н}_2} + 1/2\Delta H_{\text{дисс Cl}_2} + \Delta H_{\text{связи HCl}}$. Отсюда определяем энергию связи в HCl: $\Delta H_3 = \Delta_f H(\text{HCl}) - \Delta H_1 - \Delta H_2 = -92 - 215,5 - 119,2 = -427$ кДж/моль.

Так как энергия диссоциации связи равна по абсолютному значению и противоположна по знаку энергии образования связи $\Delta H_{\text{дисс}} = -\Delta H_{\text{связи}}$, для энтальпии образования HCl получаем

$$\Delta_f H(\text{HCl}) = \Delta H_{\text{связи HCl}} - 1/2\Delta H_{\text{связи Н}_2} - 1/2\Delta H_{\text{связи Cl}_2}$$

Разность средних энергий химических связей приближенно определяет изменение энтальпии любой реакции в газовой фазе:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Sigma \Delta H_{\text{связей (продуктов)}} - \Sigma \Delta H_{\text{связей (реактивов)}} \quad (7.4)$$

Выражение (7.4) позволяет оценить тепловые эффекты реакций, если неизвестны энтальпии образования соединений, участвующих в них.

7.4. ЭНТРОПИЯ

Энтропию системы S можно рассматривать как меру неупорядоченности ее состояния. Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния вещества соотношением

$$S = k \lg W,$$

где k — постоянная Больцмана; W — термодинамическая вероятность, т. е. число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества. Микросостояние определяется параметрами отдельной частицы, макросостояние — усредненными параметрами всей совокупности частиц.

Энтропия, как и энтальпия, и внутренняя энергия, — функция состояния системы, поэтому изменение энтропии ΔS в ходе превращения системы определяется только

начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути протекания процесса.

В изолированных системах изменение энтропии служит критерием, определяющим направление процесса. Согласно второму началу термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.

В случае закрытых систем энтропия в ходе процессов может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение энтропии происходит при переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Обратный переход связан с уменьшением энтропии.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

1) расширение газов;

2) фазовые превращения, в ходе которых вещество переходит от твердого к жидкому и газообразному состоянию;

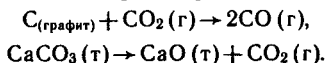
3) растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

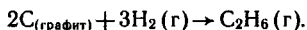
1) сжатие газов;

2) конденсация и кристаллизация веществ.

В ходе химической реакции $\Delta S > 0$, если увеличивается объем системы. Это характеризует, например, реакции



Если в ходе реакции $\Delta V < 0$, то и $\Delta S < 0$, например



В отличие от H и U , можно определить абсолютные значения энтропии, причем для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно третьему началу термодинамики, энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре 0 К равна нулю, т. е. при абсолютном нуле достигается полная упорядоченность в идеальном кристалле.

Стандартная энтропия чистых веществ относится к 1 моль вещества при $p = 101 \text{ кПа}$ и определенной температуре, чаще 298 К . Она обозначается S_{298}° . Единица измерения энтропии — джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль·К)).

Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.

В ряду одноподобных соединений абсолютная энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав

молекул, а также по мере усложнения состава молекул:

Вещество	S_{298}°	Вещество	S_{298}°
HF	173,5	CuO	43,5
HCl	186,4	Cu ₂ O	100,7
HBr	198,1	CO	197,7
HI	206,5	CO ₂	213,6

В ходе реакции $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$ объем системы не изменяется, $\Delta V = 0$, однако $\Delta S > 0$, так как происходит усложнение состава молекул.

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Энтропия вещества в аморфном и стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом. Энтропия возрастает с увеличением степени дисперсности частиц вещества.

Поскольку энтропия есть функция состояния, то изменение энтропии ΔS , сопровождающее химическую реакцию, равно разности между значениями абсолютных энтропий продуктов и реагентов при температуре и давлении, при которых протекает реакция. Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum S_{298}^{\circ}(\text{реагентов})$$

Для химической реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = cS_{298}^{\circ}(C) + dS_{298}^{\circ}(D) - aS_{298}^{\circ}(A) - bS_{298}^{\circ}(B)$$

Изменение энтропии в ходе реакции образования соединения из простых веществ называют *энтропией образования соединения*.

Стандартная энтропия образования соединения при 298 К $\Delta_f S_{298}^{\circ}$ равна изменению энтропии, которое сопровождает реакцию образования 1 моля этого соединения при $p = 101$ кПа и температуре 298 К из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Например, для реакции образования соединения АВ из простых веществ $A + B \rightarrow AB$ получаем

$$\Delta_f S_{298}^{\circ}(AB) = S_{298}^{\circ}(AB) - S_{298}^{\circ}(A) - S_{298}^{\circ}(B) \quad (7.5)$$

Поскольку $S_{298}^{\circ}(A) \neq 0$ и $S_{298}^{\circ}(B) \neq 0$,

$$S_{298}^{\circ}(AB) \neq \Delta_f S_{298}^{\circ}(AB)$$

7.5. ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изменение энтальпии в ходе химической реакции не служит критерием ее направления. Самопроизвольно мо-

гут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции, хотя при обычных условиях последние и менее многочисленны. Критерием принципиальной осуществимости процессов, протекающих в закрытой системе при постоянных температуре и давлении, является изменение в ходе процесса термодинамической функции состояния, называемой *изобарно-изотермическим потенциалом* ΔG ($G = H - TS$) или просто *изобарным потенциалом* (синонимы: *энергия Гиббса, свободная энергия*).

Изменение изобарного потенциала отражает влияние на направление химической реакции двух конкурирующих тенденций, одновременно действующих в системе: 1) к минимуму энергии и 2) максимуму энтропии.

При постоянной температуре

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7.6)$$

Условие *принципиальной возможности* протекания процесса при постоянных температуре и давлении —

$$\Delta G < 0,$$

т. е. при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ реакции могут протекать самопроизвольно (без затраты работы) в сторону уменьшения изобарного потенциала.

Если $\Delta G < 0$, протекание реакции *принципиально возможно*, но *практически может не осуществляться* из-за кинетических затруднений.

Процесс *принципиально невозможен* в данных условиях, если

$$\Delta G > 0.$$

В системе наступило *химическое равновесие*, если $\Delta G = 0$. Чем более отрицательно значение ΔG , тем дальше система от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна.

Как следует из выражения (7.6), изменение изобарного потенциала отражает влияние на направление протекания процесса как энтальпийного фактора ΔH , так и энтропийного $T\Delta S$. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG и, следовательно, на направление процесса может быть определяющим (табл. 7.1).

Влияние температуры на ΔH и ΔS незначительно, поэтому при повышении температуры ΔH практически не изменяется, а $T\Delta S$ растет. При достаточно высоких температурах $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Таблица 7.1. Типы реакций, различающихся возможностью и условиями протекания в зависимости от характера изменения энтальпии и энтропии

Тип реакции	Знак			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	—	+	—	Возможна при любой температуре Принципиально невозможна. Возможна в обратном направлении
2	+	—	+	
3	—	—	—+	Возможна при низких температурах Возможна при высоких температурах
4	+	+	+—	

Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta S > 0$ ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

Критерием принципиальной осуществимости процесса при достаточно высоких температурах является изменение энтропии. При высоких температурах самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются ($\Delta S > 0$), хотя эти процессы эндотермичны ($\Delta H > 0$). Энтропийный фактор оказывает определяющее влияние также на направление процесса растворения кристаллических веществ в жидкостях, сопровождающегося поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). В данном случае $\Delta S \gg 0$ и $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$, следовательно, $\Delta G \approx -T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx \Delta H$.

Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$).

Таким образом, возможность самопроизвольного протекания реакции при низких температурах определяется изменением энтальпии. При низких температурах самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции.

Для большинства реакций, идущих при обычных температуре и атмосферном давлении, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т. е. в обычных условиях эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических ($\Delta H < 0$).

Изменение изобарного потенциала в ходе химической реакции определяется следующим образом:

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{реакц}} - T\Delta S_{\text{реакц}}$$

или аналогично выражению для $\Delta H_{\text{реакц}}$ (так как G — функция состояния):

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Sigma \Delta_f G (\text{продуктов}) - \Sigma \Delta_f G (\text{реагентов}),$$

где $\Delta_f G$ — *изобарный потенциал образования соединения*.

Обычно определяют изменение стандартного изобарного потенциала реакции по стандартным изобарным потенциалам образования продуктов и реагентов при 298 К:

$$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{реакц}) = \Sigma \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{продуктов}) - \Sigma \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{реагентов}).$$

Стандартный изобарный потенциал образования соединения при температуре T $\Delta_f G_T^{\circ}$ (чаще всего при 298 К $\Delta_f G_{298}^{\circ}$) равен изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при давлении $p = 101$ кПа и данной температуре T из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

Для простых веществ в стандартном состоянии

$$\Delta_f G_T^{\circ} = 0 \text{ и } \Delta_f G_{298}^{\circ} = 0.$$

Стандартный изобарный потенциал образования соединения при 298 К ($\Delta_f G_{298}^{\circ}$) определяется по уравнению

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ} - T \Delta_f S_{298}^{\circ},$$

где $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ — справочная величина, а $\Delta_f S_{298}^{\circ}$ рассчитывается по уравнению (7.5).

Глава 8. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

8.1. ПОНЯТИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ

Скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия в единицу времени в единице объема для реакций, протекающих в гомогенной системе (для гомогенных реакций), или на единице поверхности раздела фаз для реакций, протекающих в гетерогенной системе (для гетерогенных реакций).

Гомогенная система состоит из одной фазы, *гетерогенная* — из нескольких фаз. *Фазой* называется часть системы, отличающаяся по своим физическим или химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Скорость гомогенной реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации (обычно молярной) любого участника реакции в единицу времени (как правило, выражаемого в секундах).

Средняя скорость реакции v_{cp} в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$$v_{cp} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где c_1 и c_2 — молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно. Знак «—» перед дробью относится к концентрации исходных веществ, $\Delta c < 0$, знак «+» — к концентрации продуктов реакции, $\Delta c > 0$.

Мгновенная скорость — это скорость реакции в данный момент времени t . Она определяется производной от концентрации по времени:

$$v_t = \pm \frac{dc}{dt}$$

и равна тангенсу угла наклона кривой $c = f(t)$ в данной точке (рис. 8.1):

$$\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Все вещества в уравнении реакции связаны стехиометрическими коэффициентами, поэтому для реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow cC + dD$ получаем

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} &= -\frac{1}{b} \frac{dc(B)}{dt} = \\ &= \frac{1}{c} \frac{dc(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(D)}{dt}. \end{aligned}$$

Основные факторы, влияющие на скорость химической реакции, — природа реагирующих веществ, их концентрация, давление (если в реакции участвуют газы), температура, катализатор, площадь поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции).

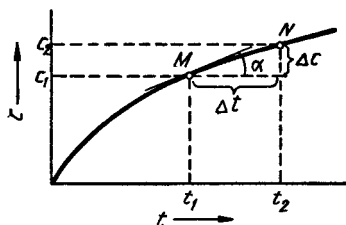


Рис. 8.1. Изменение концентрации продукта реакции во времени ($\Delta c = (c_2 - c_1) > 0$)

8.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Элементарные и сложные реакции. Закон действующих масс. *Элементарные, или простые, реакции* — это реакции, протекающие в одну стадию. Большинство химических реакций представляют собой *сложные процессы*, протекающие в несколько стадий, т. е. состоящие из нескольких элементарных процессов.

Для элементарных реакций справедлив закон действующих масс:

скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон открыт К. М. Гульдбергом и П. Вааге в 1864—1867 гг.

Для реакции в общем виде $aA + bB \dots \rightarrow$ продукты ее скорость, согласно закону действующих масс, выражается соотношением

$$v = kc^a(A) \cdot c^b(B),$$

где $c(A)$ и $c(B)$ — молярные концентрации реагирующих веществ А и В; k — константа скорости данной реакции, равная v , если $c^a(A)=1$ и $c^b(B)=1$, и зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Таблица 8.1. Молекулярность, порядок и кинетические уравнения элементарных гомогенных реакций

Уравнение реакции	Молекулярность реакции	Кинетическое уравнение	Общий порядок реакции
$A \rightarrow$ продукты	Мономолекулярная	$v = kc(A)$	1
$2A \rightarrow$ продукты	Бимолекулярные	$v = kc^2(A)$	2
$A + B \rightarrow$ продукты		$v = kc(A)c(B)$	2
$A + B + C \rightarrow$ продукты	Тримолекулярные	$v = kc(A)c(B)c(C)$	3
$2A + B \rightarrow$ продукты		$v = kc^2(A)c(B)$	3
$A + 2B \rightarrow$ продукты		$v = kc(A)c^2(B)$	3
$3A \rightarrow$ продукты		$v = kc^3(A)$	3

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

Кинетические уравнения простых гомогенных реакций приведены в табл. 8.1.

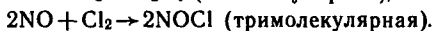
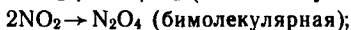
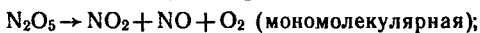
В случае сложных реакций закон действующих масс применим к каждой отдельной стадии.

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение входят только концентрации газообразных и растворенных веществ. Так, для реакции горения серы $S + O_2 \rightarrow SO_2$ уравнение скорости имеет вид $v = kc(O_2)$.

Молекулярность и кинетический порядок реакции. Понятие «молекулярность реакции» применимо только к простым реакциям. *Молекулярность реакции* характеризует число частиц, участвующих в элементарном взаимодействии.

Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна, две и три частицы. Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала. Элементарный процесс взаимодействия более чем трех частиц неизвестен.

Примеры элементарных реакций:



Молекулярность простых реакций совпадает с общим кинетическим порядком реакции (табл. 8.1). Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации. *Общий (суммарный) кинетический порядок реакции* — сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в уравнении скорости реакции, определенном экспериментально. Так, если для реакции $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$ кинетическое уравнение, определенное экспериментально, имеет вид

$$v = - \frac{dc(A)}{dt} = kc^{n_1}(A) \cdot c^{n_2}(B) \cdot c^{n_3}(C),$$

то $n_1 + n_2 + n_3 = n$ — общий кинетический порядок реакции; n_1, n_2, n_3 — *порядок реакции по отношению к веществам A, B, C*; n_1, n_2, n_3 могут быть целыми или дробными числами. Реакции, скорость которых постоянна и не зависит от концентрации реагирующих веществ, имеют нулевой порядок.

Для элементарных процессов n_1, n_2, n_3 совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реак-

ции. Если уравнение реакции не определяет ее механизм, порядок реакции не зависит от стехиометрических коэффициентов.

8.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости реакции. Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*:

при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

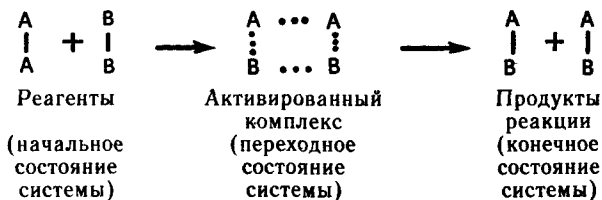
где v_{T_2} и v_{T_1} — скорость реакции соответственно при температурах T_2 и T_1 ($T_2 > T_1$); γ — температурный коэффициент скорости реакции

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{v_{T+10}}{v_T} = 2 \div 4.$$

С помощью правила Вант-Гоффа возможно лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры осуществимо в рамках теории активации Аррениуса.

Теория активации Аррениуса. Энергия активации. Химическая реакция может происходить только при столкновении активных частиц. *Активными* называются частицы, которые обладают определенной, характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками частиц.

Активные частицы при столкновении могут образовать промежуточную неустойчивую группировку, находящуюся в состоянии перераспределения связей, называемую *активированным комплексом*, при дальнейшем превращении которого образуются продукты реакции. Так, механизм реакции $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ через образование активированного комплекса можно изобразить следующей схемой:



Влияние температуры на скорость химической реакции в теории активации отражается следующим уравнением для константы скорости реакции:

$$k = A e^{-E_a/RT}, \quad (8.1)$$

где A — постоянный множитель, не зависящий от температуры и концентрации; R — универсальная газовая постоянная; E_a — энергия активации; e — основание натурального логарифма.

Энергия активации равна разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. Энергия активации является характеристикой каждой реакции и определяет влияние на скорость химической реакции природы реагирующих веществ. Для большинства химических реакций энергия активации меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ.

На рис. 8.2 дана энергетическая диаграмма хода экзотермической реакции $A + B = C + D$. Энергия активации обратной реакции $C + D = A + B$ E'_a больше энергии активации прямой реакции E_a на величину, равную абсо-

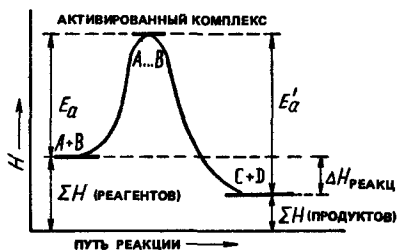


Рис. 8.2. Энергетическая схема хода реакции $A + B = C + D$

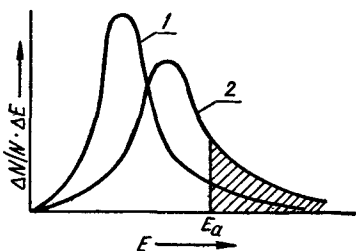


Рис. 8.3. Распределение молекул газа по кинетической энергии E при разных температурах ($T_2 > T_1$):
1 — T_1 , 2 — T_2

лютному значению теплового эффекта реакции ΔH , т. е. $E'_a = E_a + |\Delta H|$. Активированный комплекс одинаков как для прямой, так и для обратной реакции.

С ростом температуры резко возрастает число активных молекул и, следовательно, скорость химической реакции. На рис. 8.3 $\Delta N/N$ — доля общего числа молекул N , обладающих энергией в интервале от E до $E + \Delta E$; E_k — энергия активированного комплекса. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул, энергия которых выше E_k , при температурах T_1 и T_2 .

Из уравнения 8.1 следует: к значительному возрастанию скорости реакции приводит даже небольшое снижение энергии активации; влияние температуры на скорость, как правило, тем сильнее, чем больше E_a реакции; реакции с высокими E_a при низких температурах протекают с малыми скоростями, однако влияние температуры на скорость таких реакций обычно более значительное (γ больше).

8.4. КАТАЛИЗ

Катализом называется явление изменения скорости химической реакции в присутствии особых веществ — катализаторов в результате изменения пути протекания

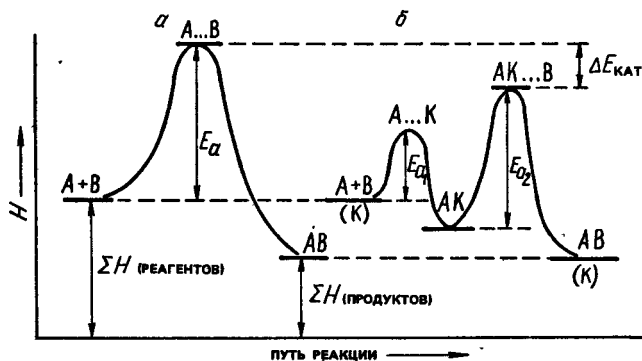


Рис. 8.4. Энергетическая диаграмма хода реакции $A+B \rightarrow AB$ без катализатора (а) и в присутствии катализатора (б):

E_a — энергия активации некатализируемой реакции; E_{a1} и E_{a2} — энергии активации катализируемой реакции; AK — промежуточное реакционноспособное соединение катализатора K с одним из реагентов; $A...K$, $AK...B$ — активированные комплексы катализируемой реакции; $A...B$ — активированный комплекс некатализируемой реакции; $\Delta E_{кат}$ — снижение энергии активации под влиянием катализатора

реакции. *Катализаторы* — это вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами реакции, но после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой химический состав.

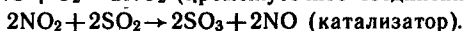
Положительные катализаторы ускоряют реакцию, *отрицательные катализаторы*, или *ингибиторы*, замедляют реакцию.

Ускоряющее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации катализируемой реакции (рис. 8.4). Каждый из промежуточных процессов с участием катализатора протекает с меньшей энергией активации, чем некатализируемая реакция.

Различают два типа катализа: *гомогенный* — катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу; *гетерогенный* — катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.

В случае гетерогенного катализа образование промежуточного реакционноспособного соединения происходит на поверхности катализатора в результате адсорбции на ней одного или нескольких участников реакции. Активность катализатора зависит от площади и свойств его поверхности. Чем больше поверхность, тем эффективнее адсорбция и соответственно катализ.

Примером гомогенного катализа является нитрозный способ получения серной кислоты:



По механизму гетерогенного катализа протекают реакции синтеза аммиака при получении азотной кислоты, окисления диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты и т. д.

8.5. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химически необратимые реакции при данных условиях идут практически до конца, до полного расходования одного из реагирующих веществ. *Химически обратимые реакции* протекают одновременно при данных условиях как в прямом, так и в обратном направлении:



Большинство химических реакций являются обратимыми.

Если прямая и обратная реакции — реакции второго порядка и протекают в гомогенной системе, то уравнения скорости этих реакций соответственно имеют вид

$$v_1 = k_1 c(A) \cdot c(B);$$

$$v_2 = k_2 c(C) \cdot c(D).$$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, обратной — увеличивается (рис. 8.5).

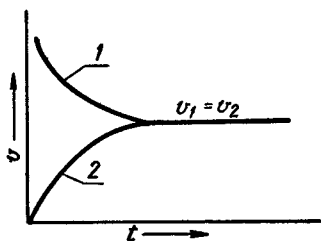
Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны:

$$k_1 c(A) \cdot c(B) = k_2 c(C) \cdot c(D), \quad (8.2)$$

называется *состоянием химического равновесия*. Химическое равновесие является динамическим, т. е. его установление не означает прекращения реакции.

В состоянии химического равновесия концентрации всех веществ постоянны. Неизменность концентраций веществ во времени может наблюдаться также в случае очень медленно протекающих реакций. Но такое состояние не является истинным химическим равновесием. Признаки истинного химического равновесия следующие:

- 1) состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий;
- 2) состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь малы бы они ни были;
- 3) состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию.



Р и с. 8.5. Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакций с течением времени

Положение химического равновесия — это достигнутое при равновесии соотношение концентраций реагирующих веществ; оно неизменно для данного состояния химического равновесия.

Из соотношения (8.2) следует

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} = K_c, \quad (8.3)$$

где K_c — константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции. Уравнение (8.3) представляет собой математическое выражение закона действующих масс применительно к обратимым процессам. Оно означает, что при установившемся равновесии произведение концентраций продуктов реакции, деленное на произведение концентраций исходных веществ, для данной реакции при данной температуре представляет собой постоянную величину, называемую константой равновесия.

K_c — термодинамическая величина, не зависящая от пути протекания процесса. В общем случае для любой обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, протекающей в гомогенной системе, независимо от ее механизма константа равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение K_c входят только равновесные концентрации газообразных и растворенных веществ. Так, для реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ выражение для K_c имеет вид

$$K_c = c(\text{CO}_2).$$

Химическое равновесие между газообразными веществами при небольших давлениях можно выразить также с помощью парциальных давлений p_i участвующих в реакции веществ:

$$K_p = \frac{p^c(C) \cdot p^d(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)}$$

Связь между K_p и K_c для обратимой реакции между

газами $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ выражается соотношением

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где Δn — разность между количеством образовавшихся газообразных продуктов и количеством исходных газообразных веществ:

$$\Delta n = \sum n_{(\text{прод})} - \sum n_{(\text{исх})} = (c + d) - (a + b).$$

Предполагается, что газы находятся при невысоких давлениях и следуют законам идеального газа.

Если в ходе реакции число молей газообразных веществ не меняется (как, например, для реакции



Особенно важна связь между константой равновесия и изменением изобарного потенциала реакции ΔG .

Исходя из соотношения

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p^c(\text{C}) \cdot p^d(\text{D})}{p^a(\text{A}) \cdot p^b(\text{B})},$$

где $p(\text{A}), p(\text{B}), p(\text{C}), p(\text{D})$ — парциальные давления реагентов и продуктов реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ между газами при температуре T , для состояния химического равновесия ($\Delta G_T = 0$) имеем

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p,$$

где K_p — константа равновесия, выраженная через парциальное давление компонентов А, В, С, D при равновесии.

Обычно определяют изменение стандартного изобарного потенциала реакции ΔG_T° при температуре 298 К:

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p.$$

Практическая необратимость реакции определяется значением ΔG° . Если $\Delta G_{298}^\circ = 0$, то $K_p = 1$; если $\Delta G_{298}^\circ \leq -41,8$ кДж (т. е. $\Delta G_{298}^\circ \ll 0$), то $K_p \geq 10^7$ и прямая реакция практически необратима в стандартных условиях; если $\Delta G_{298}^\circ \geq 41,8$ кДж (т. е. $\Delta G_{298}^\circ \gg 0$), то $K_p \ll 10^{-7}$ и обратная реакция практически необратима.

Значение K зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Если прямая реакция эндотермическая, константа равновесия увеличивается с ростом температуры; если прямая реакция экзотермическая, константа равновесия уменьшается.

Введение катализатора в систему не влияет на k_1/k_2 , т. е. на K : одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакции.

8.6. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Изменение условий (температура, давление, концентрация), при которых система находится в состоянии химического равновесия ($v_1 = v_2$), вызывает нарушение равновесия в результате неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакции ($v'_1 \neq v'_2$). С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие ($v''_1 = v''_2$), соответствующее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется *сдвигом* или *смещением положения равновесия*.

Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий (табл. 8.2) определяется *принципом Ле Шателье*:

если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии истинного химического равновесия, то положение равновесия сместится в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.

При изменении температуры и давления направление смещения определяется знаком при ΔH и ΔV соответственно, степень смещения — абсолютным значением ΔH и ΔV реакции. Так, для реакции между газами $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta V = \Sigma V_{\text{прод}} - \Sigma V_{\text{исх}} = (cV(C) + dV(D)) - (aV(A) + bV(B)),$$

где $V(C)$, $V(D)$, $V(A)$, $V(B)$ — молярные объемы веществ C , D , A , B .

Если в ходе реакции объем газообразных веществ не изменяется, $\Delta V = 0$ (как, например, в реакции $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$), изменение давления не влияет на положение химического равновесия.

При изменении концентрации направление смещения

Таблица 8.2. Влияние изменения условий на положение химического равновесия

Изменение условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия	Изменение скоростей прямой и обратной реакции в начальный момент	Направление смещения положения равновесия
Температура повышается понижается	В большей степени возрастает скорость эндотермической реакции В большей степени понижается скорость эндотермической реакции	В сторону эндотермической реакции В сторону экзотермической реакции
Давление повышается понижается	В большей степени возрастает скорость реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ В большей степени понижается скорость реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ	В сторону уменьшения числа молей газообразных веществ в системе В сторону увеличения числа молей газообразных веществ в системе
Концентрация повышается понижается	Возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется Уменьшается скорость реакции, где реагентом является вещество, концентрация которого уменьшается	В сторону реакции, по которой вводимое вещество расходуется В сторону реакции, по которой образуется вещество, концентрация которого уменьшается
Введение катализатора	Скорости прямой и обратной реакции изменяются одинаково	—

определяется тем, какой из реагентов взят в избытке, степень смещения — стехиометрическими коэффициентами в уравнении.

Глава 9. РАСТВОРЫ

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями.

Раствором называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов. Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого в виде молекул, атомов или ионов.

Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Практически наиболее важны жидкие растворы. Их свойства и рассмотрены в данной главе.

Условно компоненты раствора делятся на *растворенные вещества* и *растворитель*. Если раствор образуется при смешивании компонентов одинакового агрегатного состояния, растворителем считается компонент, которого в растворе больше. В остальных случаях растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

При растворении происходит взаимодействие растворенного вещества и растворителя, называемое *сольватацией*, в случае водных растворов — *гидратацией*. Растворение в жидкостях газов и жидкостей сопровождается обычно выделением теплоты ($\Delta H < 0$); растворение твердых веществ в большинстве случаев — процесс эндотермический ($\Delta H > 0$). Энтропия при растворении твердых веществ, как правило, увеличивается ($\Delta S > 0$), газов — уменьшается ($\Delta S < 0$).

9.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

На практике состав растворов выражают с помощью следующих величин: безразмерных — массовая и молярная доли и размерных — молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалента, моляльность и массовая концентрация вещества.

Массовая доля растворенного вещества ω — отношение массы растворенного вещества m_1 к общей массе раствора m :

$$\omega = \frac{m_1}{m}.$$

Массовая доля выражается в процентах и долях единицы. Например, если массовая доля H_2SO_4 равна 0,3, или 30 %, это означает, что масса H_2SO_4 составляет 0,3, или 30 %, общей массы раствора и раствор 30%-ный.

Молярная доля i -го компонента раствора x_i — отношение количества вещества данного компонента к общему количеству вещества раствора. Для бинарного раствора

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (9.1)$$

где n_1 и n_2 — соответственно количество растворителя и растворенного вещества. Из выражений (9.1) следует, что $x_1 + x_2 = 1$.

Молярная доля также выражается в процентах и долях единицы.

Пример определения молярной доли NaOH в 10%-ном растворе:

Из выражения для молярной массы вещества X $M(X) = m/n(X)$ следует $n(\text{NaOH}) = \frac{10 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль}$. Отсюда $x(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,25}{5,25} = 0,047$, или 4,7 %:

Моляльность раствора $b(X)$ — отношение количества растворенного вещества X к массе растворителя:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_2} = \frac{m_1}{M(X) \cdot m_2},$$

где m_2 — масса растворителя, кг; $n(X)$, m_1 и $M(X)$ — соответственно количество, моль; масса, г; и молярная масса, г/моль, растворенного вещества X .

Моляльность раствора выражается в моль на килограмм (моль/кг) и записывается следующим образом: $b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/кг}$.

Молярная концентрация вещества в растворе частиц X $c(X)$ — отношение количества вещества к объему раствора:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m}{M(X) \cdot V},$$

где V — объем раствора, л; $n(X)$, m и $M(X)$ — соответственно количество, моль; масса, г; молярная масса, г/моль, вещества X .

Молярная концентрация выражается в моль на литр (моль/л) и записывается следующим образом: $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л.

Молярная концентрация вещества эквивалента $(1/z^*)X$ в растворе (ранее — нормальность, нормальная концентрация) $c[(1/z^*)X]$ — отношение количества вещества эквивалента $(1/z^*)X$ к объему раствора:

$$c[(1/z^*)X] = \frac{n[(1/z^*)X]}{V} = \frac{m}{M[(1/z^*)X]V}, \quad (9.2)$$

где V — объем раствора, л; $n[(1/z^*)X]$, m , $M[(1/z^*)X]$ — соответственно количество вещества эквивалента $(1/z^*)X$, моль; масса вещества X , г; молярная масса эквивалента $(1/z^*)X$, г/моль; z^* — число эквивалентности. Для кислот, оснований и солей z^* равно соответственно основности, кислотности или количеству элементарных зарядов анионов или катионов (гл. 1).

Молярная концентрация вещества эквивалента (часто называемая *эквивалентной концентрацией*) выражается в моль на литр (моль/л) и записывается следующим образом: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л:

Взаимосвязь между молярной массой вещества X и молярной массой его эквивалента выражается соотношением

$$M[(1/z^*)X] = M(X)/z^*, \quad (9.3)$$

откуда $n[(1/z^*)X] = z^*n(X)$

и, следовательно,

$$c[(1/z^*)X] = z^*c(X). \quad (9.4)$$

Массовая концентрация вещества X в растворе $T(X)$ — отношение массы растворенного вещества X к объему раствора:

$$T(X) = \frac{m_1}{V},$$

где m_1 — масса вещества X , г; V — объем раствора, л. Массовая концентрация выражается в граммах на литр (г/л) и записывается следующим образом: $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$ г/л.

Связь между массовой концентрацией и массовой долей растворенного вещества выражается соотношением

$$T = w \cdot \rho \cdot 1000/100,$$

где ρ — плотность раствора, г/мл.

9.2. РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества* при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе.

Раствор называется *насыщенным*, если он находится в равновесии с растворяемым веществом ($\Delta G = 0$), т. е. в насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества.

Раствор, содержащий вещества больше, чем это определяется его растворимостью, — *пересыщенный*, раствор, содержащий вещества меньше, чем это определяется его растворимостью, — *ненасыщенный*.

Растворимость может выражаться теми же способами, что и состав растворов. На практике растворимость твердых веществ чаще выражают величиной, называемой *коэффициентом растворимости*, который показывает массу безводного вещества, насыщающую 100 г растворителя при данной температуре.

Растворимость вещества зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, их агрегатного состояния, наличия в растворе посторонних веществ, температуры, а в случае газообразного растворяемого вещества — и от давления.

Согласно правилу «подобное растворяется в подобном», ионные соединения и молекулярные с полярным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные вещества — в неполярных растворителях.

При повышении температуры растворимость газов обычно уменьшается. Растворимость твердых веществ меняется по-разному, что определяется знаком теплового эффекта процесса растворения: растворение большинства твердых веществ — процесс эндотермический ($\Delta H > 0$), поэтому с повышением температуры растворимость их увеличивается.

Влияние давления на растворимость газов в жидкостях выражает *закон Генри*:

растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:

$$x = kp,$$

где x — молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой* (коэффициентом) *Генри*; p — парциальное давление.

Закон Генри справедлив для случая сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и отсутствия химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителя.

Присутствие посторонних веществ, как правило, уменьшает растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется *высаливанием*. Растворимость малорастворимых электролитов уменьшается при введении в насыщенный раствор одноименных ионов.

9.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов, относящихся к нелетучим веществам, описываются следующими законами.

Давление пара над растворами.

Первый закон Рауля: относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (9.5)$$

или, так как $x_1 + x_2 = 1$,

$$p_1 = p_1^0 x_1,$$

где p_1^0 — давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре; p_1 — давление насыщенного пара растворителя над раствором; x_1 и x_2 — соответственно молярная доля растворителя и растворенного вещества.

Температуры кипения и отвердевания растворов. Из первого закона Рауля вытекает, что растворы нелетучих веществ должны кипеть при более высокой температуре и отвердевать при более низкой по сравнению с чистым растворителем.

Второй закон Рауля: повышение температуры кипения или понижения температуры отвердевания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы:

$$\text{И } \Delta T_{\text{кип}} = Eb \quad (9.6)$$

$$\Delta T_{\text{отв}} = Kb, \quad (9.7)$$

где E и K — коэффициенты пропорциональности, соответственно эбулиоскопическая и криоскопическая константы, зависящие только от природы растворителя, для воды $K=1,86$, $E=0,516$, b — моляльность раствора.

Осмотическое давление. Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой (т. е. проницаемой только для растворителя) мембраной, то растворитель проникает в раствор, преодолевая избыточное давление, до достижения равновесного его значения — *осмотического давления*.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, оно пропорционально молярной концентрации раствора c и абсолютной температуре T :

$$p_{\text{осм}} = cRT, \quad (9.8)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Подставляя в выражение (9.8) $c=n/V$, где n — количество растворенного вещества, моль; V — объем раствора, л, получаем уравнение, аналогичное уравнению газового состояния:

$$p_{\text{осм}} V = nRT.$$

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем, равный объему раствора.

Определение относительных молекулярных масс растворенных веществ. В основе методов определения относительной молекулярной массы растворенного вещества, численно равной его молярной массе, лежат соотношения (9.5) — (9.8):

$$\frac{\rho_1^0 - \rho_1}{\rho_1^0} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2},$$

$$M_2 = \frac{E\bar{m}_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кнп}} m_1},$$

$$M_2 = \frac{K m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{отв}} m_1},$$

$$M_2 = \frac{m_2 R T}{\rho_{\text{осм}} V},$$

где m_1 , M_1 — соответственно масса, г; молярная масса, г/моль, растворителя; m_2 , M_2 — то же для растворенного вещества; V — объем раствора, л.

9.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

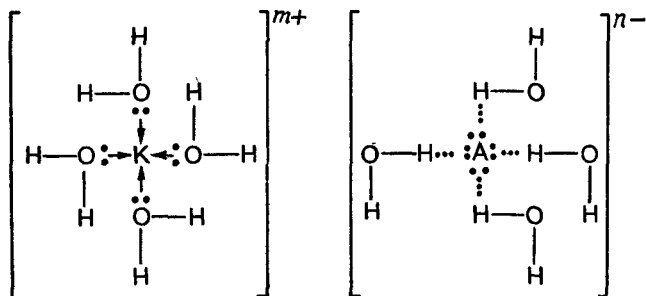
Основы теории электролитической диссоциации. Взаимодействие с растворителем растворенного вещества может вызвать распад последнего на ионы. Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией* или *ионизацией* веществ в растворах.

Возможность и степень распада растворенного вещества на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярным типом связи в полярных растворителях. Вода относится к наиболее сильноионизирующим растворителям.

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно заряженные (*катионы*) и отрицательно заряженные (*анионы*) ионы, называются *электролитами*. Электролитами являются кислоты, основания, соли.

Ионы в растворе сольватированы (гидратированы), т. е. окружены оболочкой из молекул растворителя. Катионы K^{m+} связаны с молекулами воды гидратной оболочки донорно-акцепторной связью и являются акцепторами электронных пар; доноры — атомы кислорода H_2O .

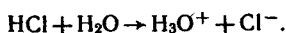
Анионы A^{n-} связаны с молекулами H_2O либо кулоновскими силами, либо водородной связью, при образовании которой они — доноры электронных пар. Схематически гидратную оболочку ионов можно изобразить следующим образом:



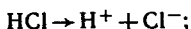
Обычно пользуются упрощенными уравнениями электролитической диссоциации, в которых гидратная оболочка ионов не указывается.

Согласно теории электролитической диссоциации:

кислоты — это соединения, диссоциирующие в водных растворах с образованием положительных ионов одного вида — ионов водорода (точнее, ионов гидроксония H_3O^+), например



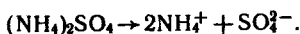
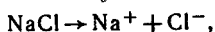
Упрощенное уравнение диссоциации имеет вид



основания — соединения, образующие в водных растворах отрицательные ионы одного вида — гидроксид-ионы OH^- , например



средние соли при электролитической диссоциации образуют катионы металлов или комплексные катионы и одноатомные либо многоатомные анионы, например



Сильные и слабые электролиты. По степени диссоциации α в растворах электролиты подразделяют на сильные и слабые:

$$\alpha = \frac{C_{\text{и}}}{C_0},$$

где $C_{\text{и}}$ — концентрация молекул, распавшихся на ионы; C_0 — общая концентрация растворенных молекул.

Степень диссоциации выражают в долях единицы или

процентах. Электролиты, у которых $\alpha < 1$, относятся к слабым, у сильных электролитов $\alpha = 1$.

К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃ и др.), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Растворы сильных электролитов. Сильные электролиты в водных растворах распадаются на ионы полностью. Их истинная степень диссоциации не зависит от концентрации раствора.

Для описания реальных свойств растворов сильных электролитов, на которые значительное влияние оказывает электростатическое взаимодействие между ионами, усиливающееся с увеличением концентрации раствора, вводится понятие *эффективной (кажущейся) концентрации*, или *активности* a , которая связана с истинной концентрацией соотношением

$$a = cf,$$

где f — коэффициент активности. Величина f рассматривается как кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Она отражает все имеющие место в данной системе взаимодействия силовых полей. Чем слабее меж-ионное взаимодействие в растворе, тем ближе значение f к единице. В сильно разбавленных растворах $f = 1$, $a = c$.

Равновесие в растворах слабых электролитов. Диссоциация слабых электролитов — обратимый процесс. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА



на основании закона действующих масс справедливо соотношение

$$K = \frac{c(K^+) \cdot c(A^-)}{c(KA)}. \quad (9.9)$$

Константу равновесия K в данном случае называют *константой диссоциации (константой ионизации)*.

Согласно закону разбавления Оствальда, константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (9.10)$$

где c — исходная молярная концентрация электролита.

Уравнение (9.10) выражает зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Если $\alpha \ll 1$, то

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Иными словами, закон разбавления Оствальда гласит:

с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

В соответствии с принципом Ле Шателье, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации. При уменьшении концентрации одного из ионов диссоциация слабого электролита усиливается.

Уравнения (9.9), (9.10) справедливы для разбавленных растворов слабых электролитов и не выполняются для сильных электролитов.

Более точное описание диссоциации слабых электролитов возможно на основе использования значения активности:

$$K = \frac{a(K^+) \cdot a(A^-)}{a(KA)}$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры.

Константы диссоциации кислот K_K , оснований K_O , а также pK (десятичный логарифм константы диссоциации, взятый с обратным знаком) кислот pK_K , оснований pK_O , соответственно равны

$$K_K = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

$$K_O = \frac{c(K^+) \cdot c(OH^-)}{c(KOH)}$$

$$pK_K = -\lg K_K$$

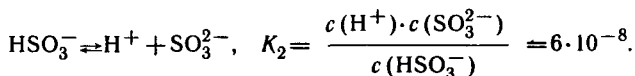
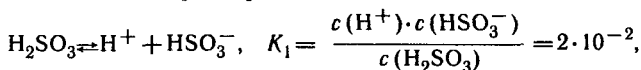
$$pK_O = -\lg K_O$$

служат количественной мерой их силы.

Чем больше константа диссоциации данной кислоты или основания и меньше их pK , тем они сильнее.

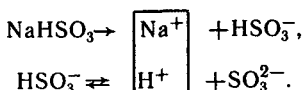
Ступенчатая диссоциация кислот и оснований. Кислые и основные соли. Амфотерные электролиты. Слабые

многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, каждая ступень характеризуется своим значением константы диссоциации, например:

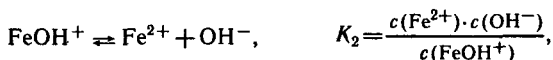
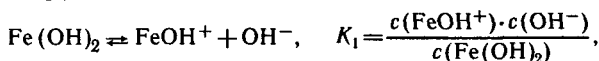


Первый ион H^+ отрывается от молекулы легче, чем последующие, поэтому $K_1 > K_2$.

В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать *кислые соли*, при диссоциации которых образуются два вида положительных ионов: ионы металла и ионы H^+ , например

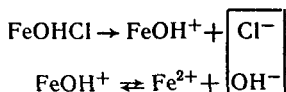


Слабые основания многозарядных металлов также диссоциируют ступенчато:

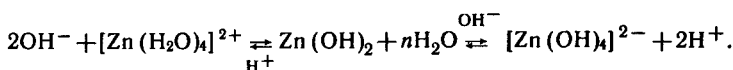


$$K_1 > K_2$$

Этим объясняется их способность образовывать *основные соли*, при диссоциации которых образуются два вида отрицательных ионов: ионы кислотного остатка и гидроксид-ионы OH^- . Например:



Амфотерные электролиты, к которым относятся $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, NiO и т. д., диссоциируют в водном растворе по типу как кислот, так и оснований. Они способны реагировать и с кислотами, и с основаниями:



Сила кислородсодержащих кислот, общая формула которых $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$, зависит от состава молекулы: она возрастает с увеличением m и практически не зависит от n . Кислоты состава $\text{Э}(\text{OH})_n$ — слабые (первая ступень диссоциации), $\text{ЭO}(\text{OH})_n$ — средней силы, $\text{ЭO}_2(\text{OH})_n$ и $\text{ЭO}_3(\text{OH})_n$ — сильные.

В ряду кислородсодержащих кислот данного элемента их сила обычно возрастает с увеличением степени окисления элемента, что связано с увеличением значения m в составе кислот, например: $\text{HClO}^+[\text{Cl}(\text{OH})]$ — слабая кислота ($K = 3,4 \cdot 10^{-8}$), $\text{HClO}_2^+[\text{ClO}(\text{OH})]$ — кислота средней силы ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$), $\text{HClO}_3^+[\text{ClO}_2(\text{OH})]$ и $\text{HClO}_4^+[\text{ClO}_3(\text{OH})]$ — сильные кислоты.

Аналогичная зависимость наблюдается в ряду гидроксидов переходных металлов, проявляющих переменную степень окисления. С увеличением степени окисления элемента основные свойства его гидроксидов ослабевают, кислотные — усиливаются, например: $\text{Mn}^+(\text{OH})_2$ — основание средней силы, $\text{Mn}^{+3}(\text{OH})_3$ — слабое основание, $\text{Mn}^{+4}(\text{OH})_4$ — амфотер с некоторым преобладанием кислотных свойств, $\text{H}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ и $\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$ — сильные кислоты.

В ряду гидроксидов элементов данного периода с увеличением степени окисления элемента и уменьшением его ионного радиуса основные свойства ослабевают, кислотные — усиливаются. Гидроксиды крайних элементов в периоде (IA и VIIA групп) обладают резко выраженными основными и кислотными свойствами.

Диссоциация воды. Водородный показатель. Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

В воде и разбавленных водных растворах электролитов значения концентрации и активности практически

Таблица 9.1. Значения концентраций водородных ионов, гидроксид-ионов и pH в зависимости от реакции среды

Среда	$c(\text{H}^+)$, моль/л	$c(\text{OH}^-)$, моль/л	pH
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7

Таблица 9.2. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Лакмус	5—8	Красная (pH < 5)	Синяя (pH > 8)
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная (pH < 3,1)	Желтая
Фенолфталеин	8,3—10,0	Бесцветная	Малиновая (pH > 10)

совпадают ($f \approx 1$), а $c(\text{H}_2\text{O})$ практически постоянна. Поэтому можно считать постоянным и *ионное произведение воды* (произведение концентраций водородных ионов и гидроксид-ионов при данной температуре для воды и разбавленных водных растворов) K_w ($K_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$K_w = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-).$$

При 25 °C $K_w = 10^{-14}$ моль²/л². При увеличении температуры K_w значительно возрастает.

В любом водном растворе одновременно присутствуют ионы H^+ и OH^- . Кислотность и щелочность среды обычно характеризуют концентрацией водородных ионов или *водородным показателем* pH (табл. 9.1). Он равен десятичному логарифму концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

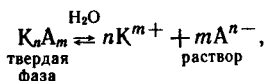
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+).$$

Значение pH может быть больше 14 и быть отрицательным (очень кислая среда).

Приблизительно реакцию среды определяют с помощью специальных реактивов — *индикаторов* (табл. 9.2).

Произведение растворимости. Применение закона

действующих масс к гетерогенной системе — насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящегося в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия:

$$K = c^n (K^{m+}) \cdot c^m (A^{n-}),$$

которая в данном случае называется *произведением растворимости* (ПР):

$$ПР = c^n (K^{m+}) \cdot c^m (A^{n-}).$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов, возведенных в степень с показателем, равным стехиометрическому коэффициенту при данном ионе, при данной температуре — величина постоянная. (Значения концентрации и активности ионов в таком растворе практически совпадают.)

Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость одготипных веществ: чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость.

Условие образования осадка:

$$c^n (K^{m+}) \cdot c^m (A^{n-}) > ПР_{K_n A_m}.$$

Раствор, в котором соблюдается это условие, — *пересыщенный* относительно данного электролита, из него будет выпадать осадок. Данное условие достигается введением одноименного иона в систему насыщенный раствор — осадок.

Условие растворения осадка:

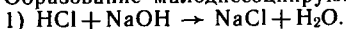
$$c^n (K^{m+}) \cdot c^m (A^{n-}) < ПР_{K_n A_m}.$$

Раствор в данном случае — *ненасыщенный*, при введении в него кристаллов малорастворимого электролита они будут растворяться. Этого условия можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор.

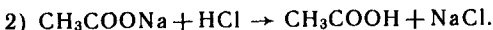
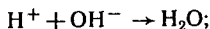
Реакции обмена в растворах электролитов. *Необходимым условием протекания обменных реакций в растворах электролитов является удаление из раствора тех или иных ионов вследствие образования малодиссоциирующих соединений (слабые электролиты и комплексные ионы) или малорастворимых веществ (осадки и газы).*

Примеры реакций, протекающих практически необратимо:

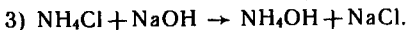
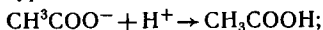
Образование малодиссоциирующих соединений:



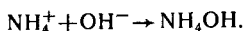
Сущность процесса нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выражается общим ионно-молекулярным уравнением



Ионно-молекулярное уравнение —

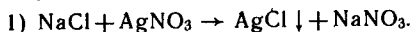


Ионно-молекулярное уравнение —

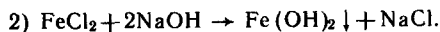
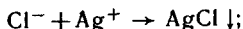


Таким образом, *сильные кислоты (основания) вытесняют слабые кислоты (основания) из растворов их солей.*

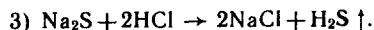
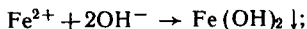
Образование малорастворимых веществ:



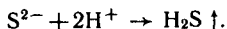
Ионно-молекулярное уравнение —



Ионно-молекулярное уравнение —

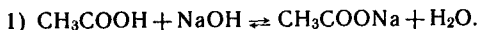


Ионно-молекулярное уравнение —

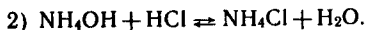
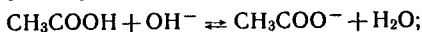


Реакции, в которых слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав как продуктов, так и исходных веществ, протекают, как правило, не до конца. Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых соединений.

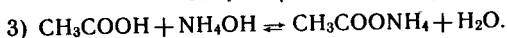
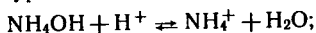
Примеры обратимых реакций, равновесие которых смещено вправо:



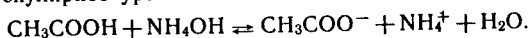
Ионно-молекулярное уравнение —



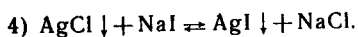
Ионно-молекулярное уравнение —



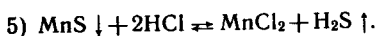
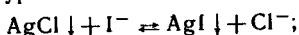
Ионно-молекулярное уравнение —



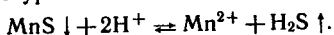
Реакции нейтрализации слабых кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами) или слабых кислот слабыми основаниями не доходят до конца;



Ионно-молекулярное уравнение —



Ионно-молекулярное уравнение —



Гидролиз солей. Обменная реакция между водой и соединением называется его *гидролизом*.

Гидролиз солей представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации слабых кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами) или слабых кислот слабыми основаниями. Гидролиз солей качественно можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой и упрощенно представить следующими схемами:



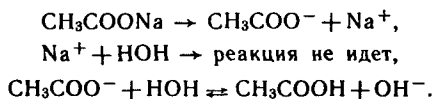
Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $\text{KOH}^{(m-1)+}$ и $\text{HA}^{(n-1)-}$.

Чем больше заряд и меньше радиус ионов соли, тем сильнее их электростатическое и поляризационное взаимодействие с водой, слабее диссоциация образующихся частиц $\text{KOH}^{(m-1)+}$ и $\text{HA}^{(n-1)-}$ и в большей степени происходит гидролиз.

Влияние на молекулы воды невелико у катионов щелочных и щелочноземельных металлов, однозарядных анионов, например Cl^- , Br^- , NO_3^- , у некоторых двухзарядных, например SO_4^{2-} , т. е. соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, гидролизу не подвергаются.

Возможны следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по аниону, по катиону, по катиону и аниону одновременно.

Гидролиз по аниону. Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). При гидролизе создается щелочная среда ($pH > 7$). Например:

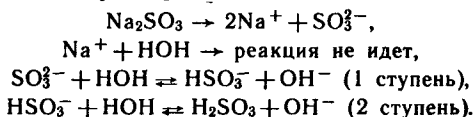


Молекулярное уравнение гидролиза —

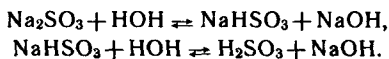


Данный процесс обратимый, равновесие гидролиза сильно смещено влево ($K_{H_2O} \ll K_{CH_3COOH}$).

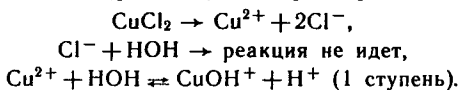
Гидролиз многозарядного аниона протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот, при обычных условиях главным образом по первой ступени. Например:



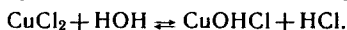
Молекулярные уравнения соответственно имеют вид



Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ и др.). Среда при гидролизе кислая ($pH < 7$). Например:



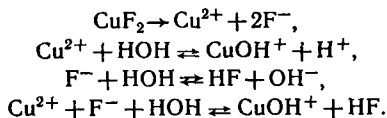
Молекулярное уравнение 1 ступени гидролиза —



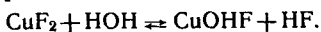
Гидролизом по второй ступени при обычных условиях можно пренебречь.

Гидролиз по катиону и аниону. По катиону и аниону гидролизуются соли, образованные катионом слабого

основания и анионом слабой кислоты. Например:

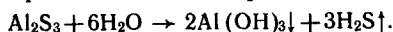


Молекулярное уравнение —

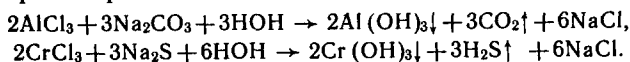


Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекуле H_2O , что усиливает гидролиз и по катиону и по аниону. Реакция среды зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислот и оснований. В данном случае $\text{pH} < 7$ ($K_{\text{HF}} > K_{\text{CuOH}^+}$).

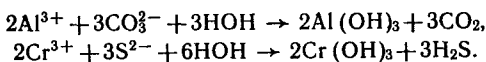
Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз таких солей в ряде случаев протекает практически необратимо:



По этой причине необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакций обмена в водном растворе:



Ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответственно



Количественные характеристики гидролиза. Количественно гидролиз соли характеризуется степенью гидролиза h и константой гидролиза K_r :

$$h = \frac{c_r}{c_0},$$

где c_r — концентрация гидролизованной части соли; c_0 — общая концентрация растворенной соли.

Для гидролиза по аниону в общем виде $\text{A}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$, согласно закону действующих масс, приближенно справедливо

$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} - K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_r,$$

где K_r — константа гидролиза.

Используя соотношение $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$, получаем

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{HA}}} \quad \text{или} \quad K_r = \frac{K_w}{K_{\text{к}}} \quad (9.11)$$

Для гидролиза по катиону $\text{K}^+ + \text{НОН} \rightleftharpoons \text{КОН} + \text{H}^+$ аналогично:

$$\frac{c(\text{КОН}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{K}^+)} = K_r = \frac{K_w}{K_{\text{о}}} \quad (9.12)$$

Для гидролиза по катиону и по аниону

$$\begin{aligned} & \text{K}^+ + \text{A}^- + \text{НОН} \rightleftharpoons \text{КОН} + \text{НА} \\ & \frac{c(\text{КОН}) \cdot c(\text{НА})}{c(\text{K}^+) \cdot c(\text{A}^-)} = K_r = \frac{K_w}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{о}}} \end{aligned} \quad (9.13)$$

Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своей K_r .

Так, константы гидролиза двухзарядного аниона по отдельным ступеням следующие:

$$K_{r1} = \frac{K_w}{K_{\text{к2}}}, \quad K_{r2} = \frac{K_w}{K_{\text{к1}}}, \quad K_{r1} > K_{r2},$$

где $K_{\text{к1}}$ и $K_{\text{к2}}$ — константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступени.

Из соотношений (9.11) — (9.13) следует: *чем слабее кислота (основание), образующая (образующее) соль, тем сильнее соль гидролизуеться, K_r ее больше.* Гидролиз — процесс эндотермический, поэтому при повышении температуры K_r увеличивается.

Для гидролиза по катиону или по аниону зависимость между h и c описывается выражением, аналогичным закону разбавления Оствальда:

$$K_r \approx ch^2 \quad \text{или} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_r}{c}},$$

т. е. разбавление раствора соли усиливает ее гидролиз.

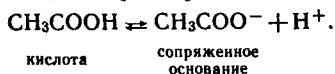
Для гидролиза, протекающего одновременно по катиону и аниону, концентрация раствора соли практически не влияет на h : $h \approx \sqrt{K_r}$.

В соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз по катиону (аниону) усиливается (h увеличивается) при добавлении к раствору соли основания (кислоты).

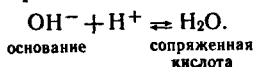
9.5. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Представления теории электролитической диссоциации относительно кислот и оснований полностью применимы лишь к водным растворам. Разработано несколько обобщенных теорий кислот и оснований, положения которых могут быть использованы при изучении реакций, протекающих в неводных средах, без участия растворителя. К важнейшим из них принадлежат протонная теория Бренстеда и Лоури, электронная теория Льюиса.

Протонная теория. *Кислота — донор протона.* В результате отдачи протона она переходит в *основание, сопряженное кислоте*, например



Основание — акцептор протона. Вследствие присоединения протона оно переходит в *кислоту, сопряженную основанию*, например:



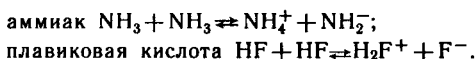
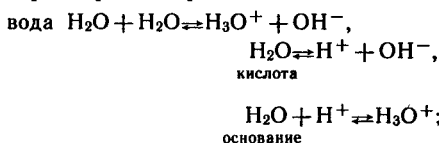
Сопряженные кислота и основание называются *протолитами*, они образуют *протолитическую систему*: кислота \rightleftharpoons основание + H^+ .

Протолиты могут быть нейтральными, или молекулярными, катионными и анионными:

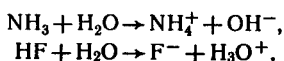
	Молекулярные	Катионные	Анионные
Кислоты	HCl	NH_4^+	HSO_4^-
Основания	NH_3	$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	NO_2^-

Амфолиты — вещества, кислотно-основное поведение которых определяется другим участником реакции. Они могут выступать в качестве как кислоты, так и основания. Для них характерно кислотно-основное диспропорционирование.

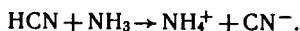
Примеры амфолитов:



В ряду NH_3 , H_2O , HF наибольшим *сродством к протону* (характеризуется энергией связи вещества с протоном) обладает жидкий NH_3 . Поэтому в среде жидкого аммиака H_2O выступает как довольно сильная кислота, а в жидком фтористом водороде — как сильное основание:



Вещества, являющиеся в водном растворе слабыми кислотами (HCN , CH_3COOH , H_2S , HF и др.), в среде NH_3 становятся сильными кислотами, например



В среде NH_3 ведут себя как кислоты и вещества, которые в воде не проявляют кислотных свойств, например спирты:



В среде фтороводорода, обладающего малым сродством к протону, почти все вещества, содержащие водород, будут основаниями, например



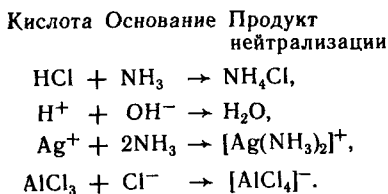
Протонная теория применима ко всем сольвосистемам, в которых при соответствующих условиях возможен переход протонов. Она неприменима к реакциям, протекающим при высоких температурах.

Электронная теория. *Кислота — акцептор электронных пар.* Им может быть атом, ион, молекула с незавершенной электронной конфигурацией, которые присоединяют электронные пары для образования ковалентной связи.

Основание — донор электронных пар. Он поставляет электронные пары для образования ковалентной связи.

Кислотно-основное взаимодействие сводится к образованию донорно-акцепторной связи.

Примеры реакций кислотно-основного взаимодействия:



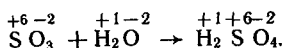
Электронная теория применима к процессам, протекающим без участия растворителя, а также к тем сольвосистемам, в которых не происходит обмен протонов, к реакциям, протекающим при высоких температурах.

Глава 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

10.1. ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

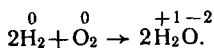
Химические реакции можно подразделить на два типа: реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагентов, и реакции, при которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов.

К первому типу относятся реакции обмена, происходящие в растворах, некоторые процессы соединения и разложения, например



Реакции, относящиеся ко второму типу, т. е. протекающие с изменением степени окисления элементов, называются *окислительно-восстановительными*.

Окислительно-восстановительными являются большинство лабораторных, промышленных и природных процессов. Один из примеров — синтез воды из кислорода и водорода:



Степень окисления изменяется либо в результате полного перехода электронов от одного участника процесса к другому, либо за счет перераспределения электронной

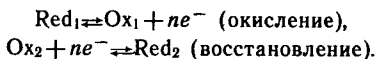
плотности между атомами реагентов. В дальнейшем, для простоты, во всех случаях изменение степени окисления элементов мы будем рассматривать как результат перехода электронов.

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, а сам процесс отдачи электронов — *окислением*. Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются *окислителями*, а процесс присоединения электронов — *восстановлением*. Таким образом, окислитель, принимая электроны, восстанавливается, а восстановитель окисляется. В реакциях эти два процесса происходят одновременно. При этом *окислители и восстановители всегда взаимодействуют в таких соотношениях, чтобы числа принимаемых и отдаваемых электронов были одинаковы*.

Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления соответствующих элементов, а восстановления — наоборот, понижением степени окисления элементов, входящих в состав окислителя:



Если обозначить через Ox окисленную форму, а через Red — восстановленную, то любая окислительно-восстановительная реакция может быть представлена в виде суммы двух процессов — окисления и восстановления:



В качестве окислителей и восстановителей могут выступать как простые и сложные вещества, так и ионы, содержащие в своем составе элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции.

Проявление окислительно-восстановительных свойств атомов различных элементов зависит от многих факторов, важнейшие из которых — положение элемента в периодической системе, его степень окисления в веществе, характер свойств, проявляемых другими участниками реакции.

Металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями, а в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления.

Неметаллы (исключая фтор) в свободном виде способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной положительной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве

окислителей, например $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$, $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$.

Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, выступают в рассматриваемых процессах только в качестве восстановителей, например

$\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$.

Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), например

$\overset{+3}{\text{HNO}_2}$, $\overset{+3}{\text{H}_3\text{PO}_3}$, $\overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$, соединения Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , S, I₂, Cl₂, нитриты, сульфиты и др.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Существует несколько способов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, наиболее распространены из которых *метод электронного баланса и ионно-электронный метод*.

Основным принципом при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, как любой химической реакции, является равенство числа одних и тех же атомов до и после реакции, а также равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ. Особенности составления уравнений рассматриваемых реакций заключаются в следующем:

1) любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить в виде системы из двух полуреакций — окисления и восстановления;

2) коэффициенты уравнений каждой полуреакции расставляются на основе указанного выше принципа;

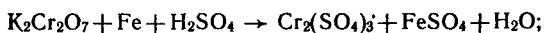
3) общее уравнение всего процесса составляется таким образом, чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, присоединенных окислителем;

4) складываются уравнения обеих полуреакций.

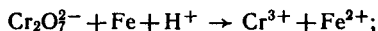
Ионно-электронный метод. Ионно-электронный метод (часто называемый *методом полуреакций*) основан на составлении отдельных ионных уравнений полуреакций — процессов окисления и восстановления — с последующим их суммированием в общее ионное уравнение.

Главные этапы составления уравнений реакций по этому методу следующие:

1) записывается общая молекулярная схема процесса с указанием прежде всего окислителя, восстановителя и продуктов их взаимодействия:

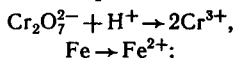


2) составляется ионная схема реакции. При этом сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, нерастворимые вещества и газы — в молекулярном виде. В схеме обычно отмечается и частица, определяющая характер среды (H^+ , H_2O или OH^-). Ионы, атомы которых не меняют степень окисления, в схеме не указываются:

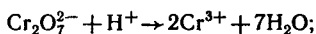


3) уравнения двух полуреакций (окисления и восстановления) составляются отдельно в такой последовательности:

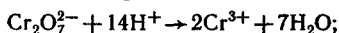
а) уравнивается стехиометрически число атомов всех элементов, исключая водород и кислород:



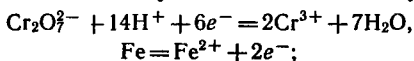
б) уравнивается кислород, используя молекулы воды (или ионы OH^-), или связывая его в H_2O (или OH^-). Конкретный тип кислородсодержащей частицы и ее место в уравнении определяется относительным содержанием кислорода в исходных и образующихся веществах, а также характером среды (кислая, щелочная или нейтральная):



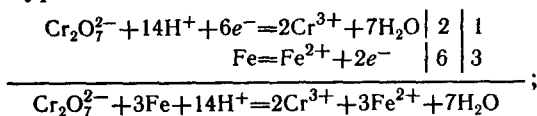
в) уравнивается водород за счет ионов H^+ или OH^- :



г) уравниваются заряды с помощью прибавления электронов в соответствующих частях полуреакций:



4) уравнивается общее число участвующих электронов путем подбора дополнительных множителей по правилу наименьшего кратного и затем суммируются уравнения обеих полуреакций:



5) записывается реакция в молекулярной форме с добавлением ионов, не участвующих в процессе окисления-восстановления:

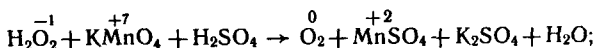


Достоинства метода полуреакций заключаются в том, что нет необходимости использовать степени окисления, отчетливо видна роль среды и учитывается реальное состояние частиц в растворе. Однако данный метод применим для составления уравнений окислительно-восстановительных процессов, происходящих лишь в растворах.

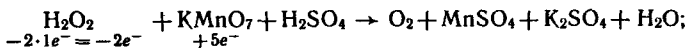
Метод электронного баланса. Метод электронного баланса (более точно — метод учета изменения степеней окисления) менее нагляден по сравнению с методом полуреакций, но зато более универсален и позволяет составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, происходящих не только в водных растворах. Он основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах.

Основные этапы составления уравнений реакций по этому методу следующие:

1) записываются в молекулярном виде формулы исходных и конечных веществ с указанием степеней окисления атомов (обычно только тех, которые меняют ее в процессе реакции):

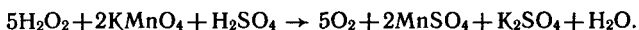


2) устанавливается число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем. Эти числа с соответствующим знаком записываются под символами элементов:



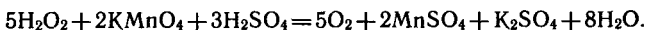
3) составляется электронный баланс, для чего количе-

ство электронов, отдаваемых восстановителем (H_2O_2), записывается в качестве коэффициента перед формулой окислителя (KMnO_4), а число электронов, получаемых окислителем, — в качестве коэффициента перед формулой восстановителя:

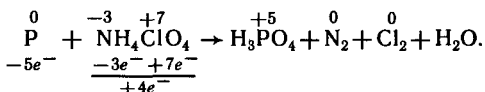


Коэффициенты электронного баланса называются *основными коэффициентами*, соотношение между их численными значениями постоянно;

4) подбираются (если необходимо) коэффициенты для всех остальных участников реакции:



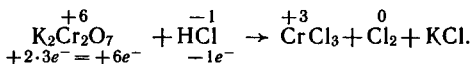
В составе некоторых веществ могут находиться несколько элементов, изменяющих свою степень окисления. В этих случаях при составлении электронных уравнений подсчитывается алгебраическая сумма электронов, теряемых и приобретаемых веществом:



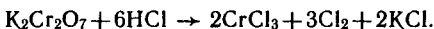
В последнем уравнении основные коэффициенты удваиваются в связи с тем, что в правой части уравнения находятся двухатомные молекулы N_2 и Cl_2 . Окончательное уравнение имеет вид



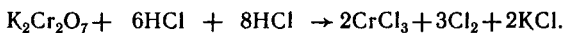
Окислитель или восстановитель может расходоваться, кроме основной окислительно-восстановительной реакции, и на связывание образующихся продуктов реакции, например



Основные коэффициенты здесь — 1 и 6:



На связывание продуктов реакции в соответствии с основными коэффициентами необходимо 8 моль HCl , которые не окисляются (2 моль CrCl_3 и 2 моль KCl):



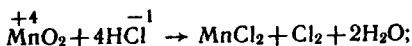
на восста-
новление на связы-
 ванье

Уравнивая водород и кислород, в правую часть уравнения дописывают 7 молекул H_2O , получая окончательное уравнение

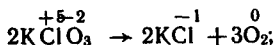


Классификация окислительно-восстановительных реакций. Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

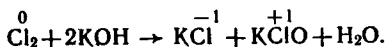
1) *межмолекулярные* — реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:



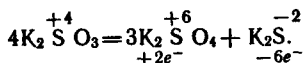
2) *внутримолекулярные* — реакции, в ходе которых и окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества:



3) *реакции диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления) — реакции, в ходе которых атомы одного и того же элемента, находящиеся в составе одного вещества, являются и окислителем (понижают степень окисления) и восстановителем (повышают степень окисления):



Нахождение коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций двух последних типов удобнее производить, рассматривая реакции как бы идущими справа налево:



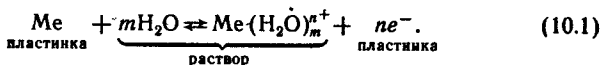
10.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Электродные потенциалы. Для определения направления и полноты протекания окислительно-восстановительных реакций между окислительно-восстановительными системами в водных растворах используются значения электродных потенциалов этих систем.

Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или

вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии — *электрохимией*.

К электрохимическим относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду (рис. 10.1). Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле поверхности пластинки и на границе раздела двух фаз (металл — раствор). Возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторой разностью электростатических потенциалов. Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный, вследствие чего равновесие процесса (10.1) сдвинуто вправо, то металлическая пластинка заряжается отрицательно (рис. 10.2, а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный, равновесие процесса (10.1)

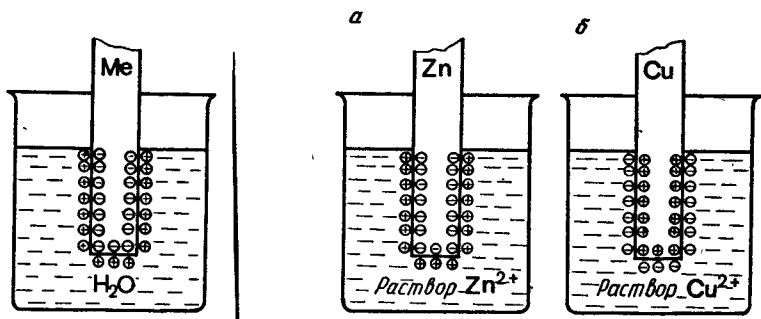


Рис. 10.1. Возникновение двойного электрического слоя при погружении металла в воду

Рис. 10.2. Образование двойного электрического слоя при погружении металла в раствор собственной соли:

а — активный металл; б — малоактивный металл

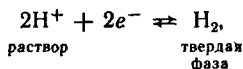
сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 10.2, б).

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется *электродным потенциалом* E . Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

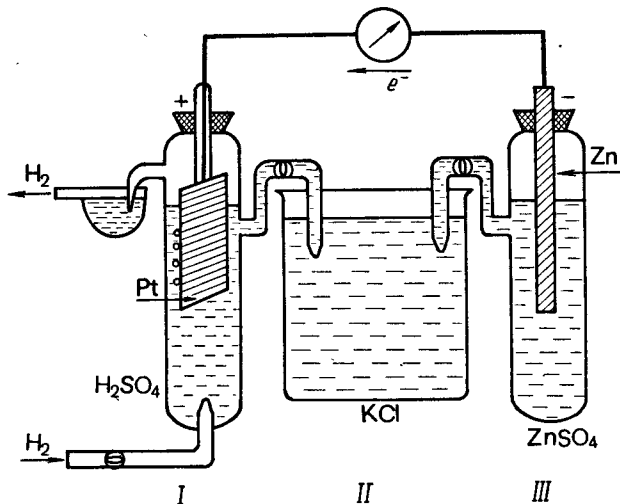
Пластинка металла и раствор его соли (т. е. катионы этого металла) вместе составляют единую *окислительно-восстановительную систему*, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и рН среды.

При определении скачка потенциалов в окислительно-восстановительных системах, не содержащих твердой фазы (например, MnO_4^-/Mn^{2+} или $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) используют инертные электроды (благородные металлы, графит). В этом случае инертные электроды, адсорбируя из раствора молекулы, атомы или ионы, играют роль твердой фазы, обеспечивающей возникновение скачка потенциалов на межфазовой границе.

Стандартные электродные потенциалы. Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор H_2SO_4 с активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при 298 К (25 °С) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород (рис. 10.3), который поглощается платиной. Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом, в результате чего в системе устанавливается равновесие:



которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил назва-



Р и с. 10.3. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала:

I — водородный электрод; II — солевой мостик; III — измеряемый электрод

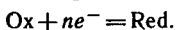
ние стандартного водородного потенциала E_{2H^+/H_2}° , а его численное значение условно принято равным нулю.

Сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал E данной системы. Для того чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных систем по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов, равная 1 моль/л*, давление газообразных веществ 101,325 кПа и температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название *стандартных электродных потенциалов* и обозначаются через E° . Они часто называются также *окислительно-восстановительными* или *редокс-потенциалами*, представляя собой разность между редокс-потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода.

* Более строго — активность ионов a , однако для разбавленных растворов электролитов эта величина может быть заменена концентрацией (гл. 9).

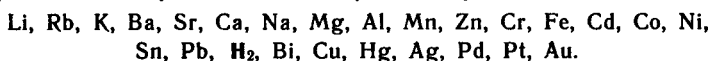
Знак конкретного E° соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

В табл. 10.1 приведены стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем, записанных в форме уравнений полуреакций восстановления, в левой части которых находятся атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны (окисленная форма):



Эти системы в таблице расположены в порядке возрастания величин их потенциалов, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности. Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа Me^{n+}/Me и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов:



Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

1) чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

2) металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т. е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот;

3) каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$, определяется по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}, \quad (10.2)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ и $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ — соответственно электродный и стандартный потенциалы системы; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея; n — число электронов, участвующих

Таблица 10.1. Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах

Электродная реакция		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
1	2	3
	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,05
	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,93
	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
	$\text{Ac}^{3+} + 3e^- = \text{Ac}$	-2,60
	$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,52
	$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36
	$\text{Yb}^{3+} + 3e^- = \text{Yb}$	-2,27
	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,08
	$\text{Th}^{4+} + 4e^- = \text{Th}$	-1,90
	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,85
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3$	-0,61
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,57
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,51
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,34
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{p}) + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{p}) + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,04
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07
	$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}(\text{p})$	0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,33
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36

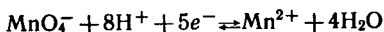
1	2	3
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$		0,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$		0,40
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$		0,45
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$		0,52
$\text{I}_2 (\text{кр}) + 2e^- = 2\text{I}^-$		0,54
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$		0,54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$		0,59
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$		0,61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$		0,66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$		0,68
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$		0,77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$		0,79
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$		0,80
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = [\text{Hg}_2]^{2+}$		0,92
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$		0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$		1,00
$\text{Br}_2 (\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$		1,07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = 1/2\text{I}_2 (\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$\text{O}_3 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$		1,24
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$		1,25
$2\text{HNO}_2 (\text{п}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O} (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1,33
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$		1,36
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$		1,42
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,46
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1,51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = 1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,52
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^-$		1,59
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$		1,63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,70
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$		1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$		1,78
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$		1,8
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$		1,81
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$		2,07
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$		2,86
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		3,00
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF} (\text{п})$		3,06

щих в окислительно-восстановительном процессе; c (Red) и c (Ox) — молярные концентрации соответственно восстановленной и окисленной форм соединения.

При подстановке численных значений R (8,314 кДж/(моль·К)), F (96 494 Кл) и T (298 К) и замене натуральных логарифмов на десятичные выражение (10.2) упрощается:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}. \quad (10.3)$$

Например, для окислительно-восстановительной системы

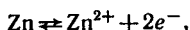


уравнение Нернста имеет вид

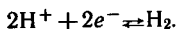
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}.$$

Гальванический элемент. Ячейка для измерения электродного потенциала (рис. 10.3) представляет собой пример *электрохимического (гальванического) элемента* — устройства, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток.

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником. На каждом полуэлементе (часто называемом электродом) происходит полуреакция (электродный процесс). Процесс окисления (отдача электронов) осуществляется на аноде (отрицательный полюс), а восстановления (прием электронов) — на катоде (положительный полюс). Например, в гальваническом элементе, изображенном на рис. 10.3, анодом является цинковый электрод:



а катодом — водородный:



Электроны от анода по внешней цепи протекают к катоду. Соответствующая схема такого гальванического элемента записывается следующим образом: $(-)\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel 2\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} (+)$. На схеме одна вертикальная линия изображает границу раздела фаз (электрод — раствор), а две вертикальные линии — границу между растворами (на практике она обычно обеспечивается с помощью солевого мостика — U-образной трубки с раствором электролита, необходимого для замыкания цепи между двумя электродами).

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (*электродвижущая сила* —

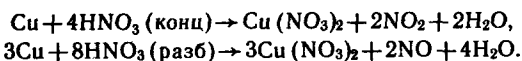
эдс) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой. Эдс (ΔE) любого гальванического элемента определяется общей формулой:

$$\Delta E = E_k - E_a,$$

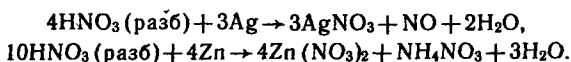
где E_k и E_a — электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде.

Так как ΔE может иметь только положительное значение, то $E_k > E_a$, т. е. катодом является электрод с более высоким электродным потенциалом.

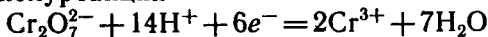
Влияние условий на протекание окислительно-восстановительных процессов. Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от различных условий, прежде всего от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и характера среды. Так, концентрированная и разбавленная азотная кислота по-разному восстанавливается при взаимодействии с одним и тем же восстановителем:



Различен характер восстановления HNO_3 одной концентрации при взаимодействии с восстановителями разной активности:



Изменение рН среды может существенно изменить и окислительно-восстановительную способность системы. Так, для полуреакции



$$E = E^\circ - \frac{0,059}{6} \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}.$$

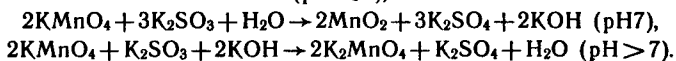
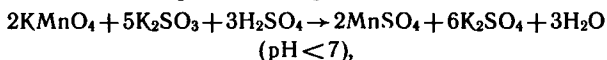
При стандартных условиях $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Cr}^{3+}) = c(\text{H}^+) = 1$ моль/л, а стандартный электродный потенциал системы равен 1,33 В. Если дихромат находится не в кислом растворе, а в нейтральном, где $c(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л, то

$$E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \lg \frac{(1,0)^2}{(1,0) \cdot (10^{-7})^{14}} = 0,37 \text{ В.}$$

Таким образом, окислительная способность дихромат-иона сильно понижается и становится почти такой же,

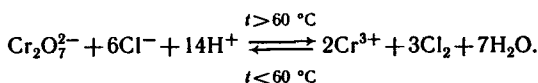
как и у ионов Cu^{2+} при концентрации 1 моль/л.

Классическим примером различия характера протекания реакций между одними и теми же окислителями и восстановителями является восстановление KMnO_4 в зависимости от реакции среды:



Как правило, для создания кислой среды используют относительно разбавленную H_2SO_4 (реже HCl). Щелочная среда обычно создается с помощью растворов KOH и NaOH .

Изменение величины электродного потенциала каждой из двух полуреакций суммарного окислительно-восстановительного процесса и даже смена его направления могут быть достигнуты также за счет изменения температуры:



С помощью электродных потенциалов достаточно просто решается вопрос о составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, направлении и полноте их самопроизвольного протекания и т. п.

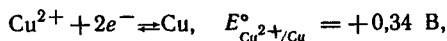
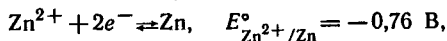
Как известно (гл. 7), термодинамическим условием самопроизвольного протекания химического процесса является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала, т. е. $\Delta G < 0$. Взаимосвязь между этой термодинамической функцией и эдс гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных систем, выражается формулой

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (10.4)$$

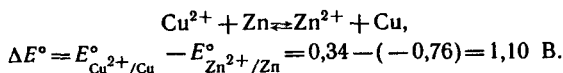
где n — число электронов, участвующих в суммарном окислительно-восстановительном процессе.

Из выражения (10.4) следует, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение эдс (ΔE), когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается. Например, в гальваническом

элементе, состоящем из двух электродов, характеризующихся следующими параметрами:

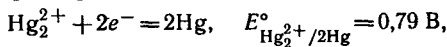


суммарный окислительно-восстановительный процесс самопроизвольно осуществляется при условии протекания восстановительной реакции только на медном электроде, а окислительной — на цинковом. Следовательно, в объединенном уравнении электродная реакция процесса с меньшим потенциалом записывается в обратном направлении, а процесса с большим потенциалом — в том виде, в каком она представлена в табл. 10.1, т. е. в форме процесса восстановления:

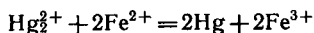


Если окислитель и восстановитель расположены достаточно далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление окислительно-восстановительного процесса практически однозначно определяется их взаимным положением в этом ряду. При близких значениях E° (разница меньше 0,3 В) необходимо учитывать, помимо рН среды и температуры, также концентрации реагирующих веществ, поскольку при изменении этих параметров процесса зачастую может изменяться и направление его протекания.

Так, например, при сочетании двух полуреакций



суммарный процесс



может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлении, что определяется прежде всего соотношением концентраций ионов железа и ртути.

При $c(\text{Hg}_2^{2+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-1}$ моль/л и $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-4}$ моль/л

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-1}} \approx 0,76 \text{ В},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} \approx 0,59 \text{ В,}$$

т. е. $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ и реакция протекает слева направо.

При обратном соотношении концентраций $c(\text{Hg}_2^{2+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-4}$ моль/л и $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-1}$ моль/л $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,67$ В, а $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,95$ В,

т. е. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}$ и реакция идет справа налево.

Принципиально возможно, используя одинаковые электроды и один и тот же раствор разной концентрации, создать необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов. Такой гальванический элемент называется *концентрационным* и работает он за счет выравнивания концентраций.

Применяя значение ΔE° окислительно-восстановительной реакции, можно рассчитать ее константу равновесия. Для суммарного процесса типа $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$ уравнение Нернста (при 298 К) имеет вид

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Red}_1) \cdot c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Ox}_1) \cdot c(\text{Red}_2)}.$$

Отношение концентраций представляет собой выражение константы равновесия окислительно-восстановительного процесса:

$$K = \frac{c(\text{Red}_1) \cdot c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Ox}_1) \cdot c(\text{Red}_2)}.$$

По мере протекания процесса концентрации Ox_1 и Red_2 уменьшаются, а Red_1 и Ox_2 — увеличиваются, что приводит в результате к значению $\Delta E = 0$ и, следовательно, к $\Delta G = 0$, характеризующему состояние равновесия:

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg K,$$

откуда K можно рассчитать по выражению

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

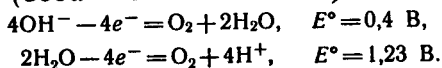
Окислительно-восстановительные свойства воды. Так как рассматриваемые окислительно-восстановительные реакции протекают в водных растворах, то необходимо

учитывать и окислительно-восстановительные свойства воды. С этой точки зрения особое значение имеют два типа процессов, протекающих в водных растворах.

Первый — восстановление ионов водорода H^+ или молекул воды (*вода — окислитель*):



Второй — окисление ионов гидроксидов OH^- или молекул воды (*вода — восстановитель*):



Общее уравнение электродного потенциала для водородного электрода имеет вид

$$E_{2H^+/H_2} = E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(H_2)}{c(H^+)^2}.$$

Учитывая, что $E_{2H^+/H_2}^\circ = 0$ и считая $c(H_2)$ равной единице, после преобразований получаем $E_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg c(H^+)$. Так как $\lg c(H^+) = -pH$, то $E_{2H^+/H_2} = -0,059 pH$, что при $pH 7$ соответствует $E = -0,41 \text{ В}$. Следовательно, все окислительно-восстановительные системы с $E < -0,41 \text{ В}$ в водных растворах термодинамически неустойчивы и поэтому металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем $-0,41 \text{ В}$, могут вытеснять водород из воды. Однако практически вследствие образования на металлической поверхности оксидных пленок, обладающих защитным действием, эта способность проявляется только у щелочных и щелочноземельных металлов.

Если вода выступает как восстановитель, то в зависимости от pH среды окислительно-восстановительный потенциал этой системы определяется соотношением $E = 1,23 - 0,059 pH$. Следовательно, все окислительно-восстановительные системы с потенциалом, большим $0,82 \text{ В}$, при $pH 7$ должны разлагать воду с выделением кислорода. Однако в силу ряда кинетических факторов водные растворы многих таких систем относительно устойчивы, например раствор $KMnO_4$.

Таким образом, хотя термодинамическая устойчивость окислителей и восстановителей в водном растворе такова, что потенциалы их пар должны находиться в пределах от $-0,059 pH$ до $(1,23 - 0,059 pH) \text{ В}$, реальный интервал

примерно вдвое больше из-за вышеуказанных факторов. Это обстоятельство значительно увеличивает многообразие химии водных растворов.

10.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую энергию, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный по характеру происходящему в гальваническом элементе. Как и в случае гальванического элемента, на аноде происходит окисление, а на катоде — восстановление. Но при электролизе *анодом* является положительный электрод, а *катодом* — отрицательный*.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

Электролиз расплавов электролитов. Электролиз расплава соли с использованием инертных электродов иллюстрируется рис. 10.4. При высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы:



Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

* Для удобства при использовании электрохимических терминов рекомендуется применять следующее мнемоническое правило: окисление происходит на аноде, анионы — отрицательные ионы (слова начинаются с гласных); восстановление происходит на катоде, катионы — положительные ионы (слова начинаются с согласных).

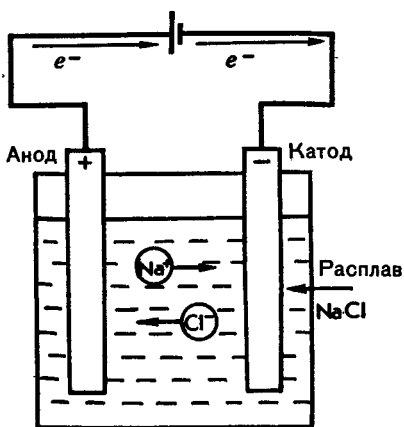
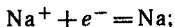


Рис. 10.4. Электролиз расплава NaCl

1) направленное движение катионов Na^+ к катоду, а анионов Cl^- — к аноду;

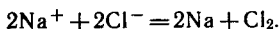
2) восстановление, происходящее на катоде:



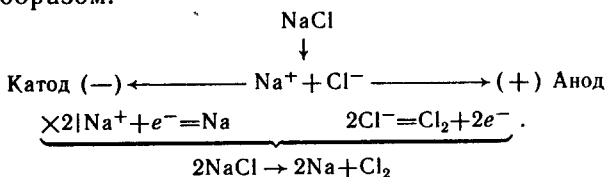
3) окисление, происходящее на аноде:



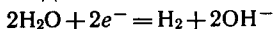
Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отдаваемых и присоединенных электронов принимает вид



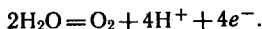
Схематически весь процесс можно представить следующим образом:



Электролиз растворов электролитов. Электролиз растворов электролитов более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды — восстановления на катоде:



и окисления на аноде:



В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде восстанавливаются в первую очередь окисленные формы окислительно-восстановительных систем с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде окисляются восстановленные формы с наименьшим электродным потенциалом.

В реальных процессах этот порядок выделения часто нарушается из-за *перенапряжения на электродах*, вызванного их поляризацией и другими побочными процессами. Поэтому для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электро-

дах при электролизе водных растворов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

Для процессов на катоде

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода, в порядке уменьшения E° .

2. Катионы металлов с малым стандартным электродным потенциалом (от Li^+ до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды (в кислой среде — ионы H^+).

3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Для процессов на аноде

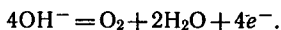
Характер окислительных процессов зависит также от материала электродов. Различаются *нерастворимые (инертные)* и *растворимые (активные)* электроды.

Инертные электроды изготавливаются обычно из графита, угля, платины; в процессе электролиза они химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. При использовании инертных анодов:

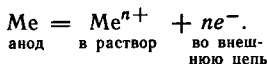
1. В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их E° , не превышающих $+1,5$ В (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-).

2. При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.), на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

3. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- :



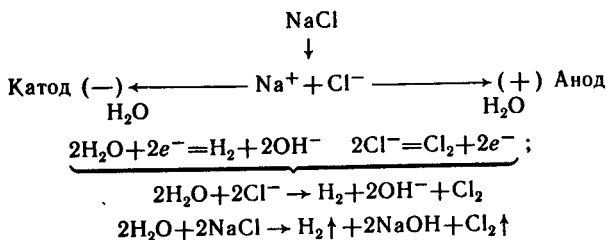
При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, серебра, никеля и других металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого сделан анод:



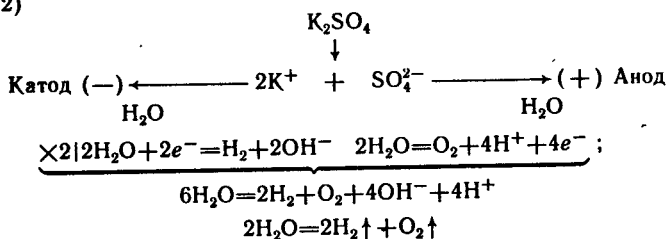
Рассмотрим примеры.

Электролиз водных растворов солей (инертные электроды)

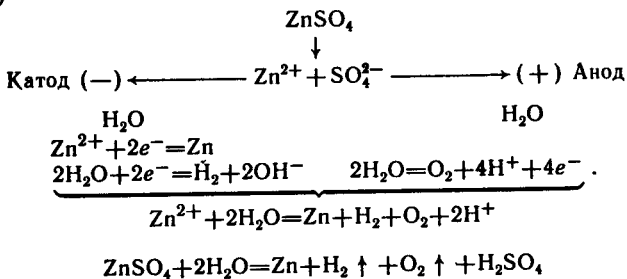
1)



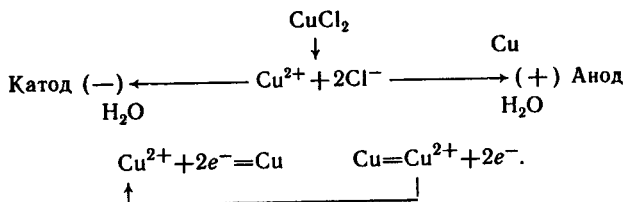
2)



3)



Электролиз водного раствора CuCl_2 (активный медный анод)



Количественные характеристики электролитических процессов. Количественные характеристики электролитических процессов устанавливаются двумя законами Фарадея:

1. Масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

2. При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна молярным массам их эквивалентов.

Экспериментально установлено, что для выделения на электроде одной молярной массы эквивалента вещества X необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное $\sim 96\,500$ Кл. Оно получило название *постоянной Фарадея F* .

Оба закона можно объединить общей формулой

$$m = \frac{M[1/z^*(X)] \cdot Q}{F} = \frac{M[1/z^*(X)] \cdot It}{96\,500},$$

где m — масса окисленного или восстановленного вещества, г; $M[1/z^*(X)]$ — молярная масса его эквивалента, г/моль; Q — количество электричества, прошедшее через электролит ($Q = It$, где I — сила тока, А; t — время, с). Если $It = 1$ Кл, то

$$m = \frac{M[1/z^*(X)]}{96\,500} = E_э.$$

Величина $E_э$ называется *электрохимическим эквивалентом вещества*. Она представляет собой массу вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на электродах при прохождении через электролит 1 Кл электричества. Следовательно, химический эквивалент связан с электрохимическим соотношением

$$M[1/z^*(X)]E_эF.$$

Показателем эффективности электролиза является *выход по току η , %*, определяемый как отношение массы вещества, фактически полученной в данных условиях электролиза m_n , к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея $m_в$:

$$\eta = \frac{m_n}{m_в} = \frac{m_n 96\,500}{M[1/z^*(X)]} \cdot 100\%.$$

Глава 11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

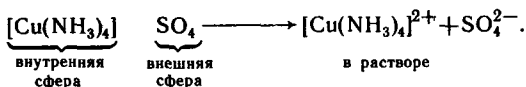
Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные, соединения. *Комплексным соединением* называется вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные за счет координации одним атомом (ионом) электронейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние.

11.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Строение и свойства комплексных соединений объясняются *координационной теорией*, основы которой были заложены швейцарским химиком А. Вернером в 1893 г.

Согласно этой теории, в комплексном соединении различают *внутреннюю*, или *координационную*, и *внешнюю сферы*.

Более прочно связанные частицы внутренней сферы образуют *комплексный ион*, или *комплекс*, который способен к самостоятельному существованию в растворе или расплаве. В формулах комплексных соединений координационная сфера заключается в квадратные скобки:



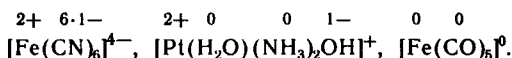
Внутренняя сфера состоит из центральной частицы — *комплексообразователя* M (ион или атом) и непосредственно связанных (координированных) с ним *лигандов* L (ионы противоположного знака или молекулы). Так, в приведенном выше примере комплексообразователем является ион меди, а лигандами — молекулы аммиака.

Число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами, называется *координационным числом* или *координационной валентностью комплексообразователя*. Так, в комплексных ионах $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ координационное число Pt равно 4, а в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ координационное число Fe — 6.

Координационное число обычно больше степени окисления комплексообразователя, хотя встречаются комп-

лексы и с другими соотношениями этих характеристик. Численные значения координационных чисел варьируются в пределах от 1 до 12, но наиболее часто встречающиеся (более чем у 95 % комплексов) — 4 и 6.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда комплексообразователя и зарядов всех лигандов:



По знаку электрического заряда различают комплексы: *катионные* ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$); *анионные* ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$); *нейтральные* ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$). Последние не имеют внешней сферы. Существуют также координационные соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

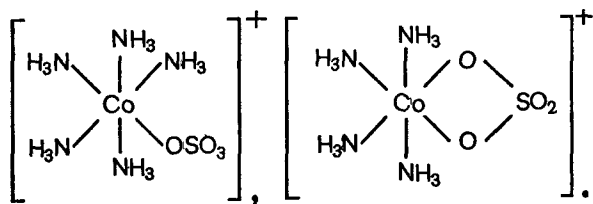
В качестве комплексообразователя может выступать в принципе любой элемент, но наиболее характерно эта способность выражена у переходных металлов (*d*-элементов). Координационное число, проявляемое тем или иным комплексообразователем, зависит от заряда (степени окисления) и размера комплексообразователя, природы лигандов, а также от условий образования комплексов (концентрация исходных компонентов, температура и т. д.). Ниже приведены наиболее характерные координационные числа, соответствующие тому или иному заряду центрального иона, выделены наиболее часто встречающиеся координационные числа:

Заряд центрального иона	1+	2+	3+	4+
Координационное число	2	4; 6	6; 4	8

В качестве лигандов могут выступать простые (Cl^- , I^- , Br^- , OH^-) и сложные (CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и т. д.) ионы, нейтральные молекулы, как неорганические (H_2O , NH_3 , CO), так и органические ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$).

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называется *координационной емкостью (дентантностью) лиганда*. Лиганды, занимающие в координационной сфере одно место, — *монодентантные* (например, CN^- , NH_3 , простые анионы). Лиганды, занимающие в координационной сфере два или несколько мест, называются *би-* или *полидентантными* (например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекула этилендиамина

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). В некоторых случаях один и тот же лиганд в зависимости от того, как он соединяется с комплексообразователем, может быть и моно- и бидентантным, например

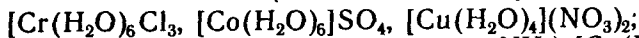


11.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

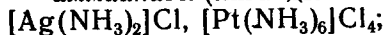
Существуют несколько способов классификации комплексных соединений, основанных на различных принципах. Наиболее распространенной является классификация по виду (природе) лигандов.

В зависимости от природы лигандов различают:

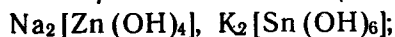
аквакомплексы (лиганды — молекулы H_2O):



аммиакаты (лиганды — молекулы NH_3): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$,



гидроксикомплексы (лиганды — ионы OH^-):

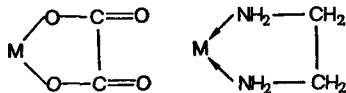


ацидокомплексы (лиганды — анионы различных кислот): $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$;

комплексные соединения *смешанного типа*:



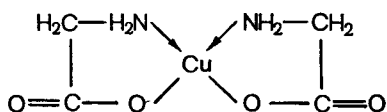
Выделяют также *циклические*, или *хелатные* (клетчатые), комплексные соединения, содержащие би- и полидентантные лиганды, связанные с центральным атомом несколькими связями:



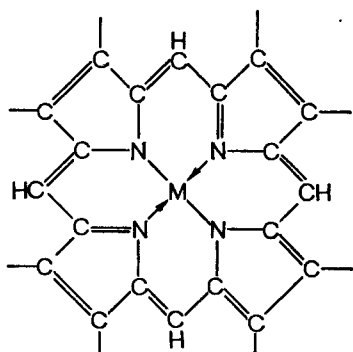
На этих и последующих схемах обычные ковалентные связи (за счет неспаренных электронов) обозначены черточками, а образованные по донорно-акцепторному механизму — стрелками.

К хелатным относятся и *внутрикомплексные соедине-*

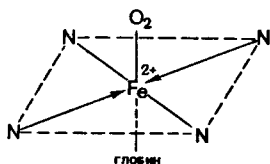
ния, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи разными способами:



К внутрикомплексным соединениям относятся и важнейшие природные комплексы — *гемоглобин* и *хлорофилл*. Они имеют примерно одинаковую структуру ядра (*порфириновое кольцо*):



Разница заключается только в том, что у хлорофилла $M = Mg^{2+}$, а у гемоглобина — Fe^{2+} . Координационное число данных ионов равно 6, поэтому по вакантным местам присоединяются еще две молекулы других веществ. Например, в гемоглобине по одну сторону хелата присоединяется молекула белка глобина, а по другую — молекула кислорода, благодаря чему это соединение является переносчиком кислорода в крови:



Перечисленные типы комплексных соединений относятся к *одноядерным*, т. е. содержащим один центральный атом.

Комплексное соединение, содержащее два и более

центральных атома (комплексообразователя) во внутренней сфере, называется *многоядерным*.

К многоядерным комплексным соединениям относятся:

1) комплексы с *мостиковыми лигандами* (атомы или группы атомов), связывающими одновременно два комплексообразователя: $[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2\text{AlCl}_2]$, $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$;

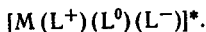
2) *кластерные* соединения, в которых центральные атомы связаны между собой непосредственно: $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_4[\text{Cl}_4\text{Re}-\text{ReCl}_4]$;

3) *изополисоединения* — многоядерные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователями выступают атомы одного и того же элемента, а в качестве лигандов (в том числе и мостиковых) — оксид-ионы O^{2-} . Наиболее распространенными среди соединений этого типа являются изополикислоты и их соли: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.; их строение в наиболее простом виде можно представить таким образом: $\text{H}_4[\text{O}_3\text{POPO}_3]$, $\text{K}_2[\text{O}_3\text{CrOCrO}_3]$;

4) *гетерополисоединения* — многоядерные соединения, в комплексных ионах которых содержатся центральные атомы разных элементов, а в качестве лигандов (в том числе и мостиковых) выступают оксид-ионы O^{2-} . К таким соединениям относятся прежде всего гетерополикислоты с общей формулой $\text{H}_{8-n}[\text{M}^n\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}]$, где $\text{M}^n = \text{V}^{+3}$, Si^{+4} , Ge^{+4} , Ti^{+4} , P^{+5} ; $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}$ или W . Например, $\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

11.3. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При написании формулы внутренней сферы комплексного соединения вначале записывают центральный атом M , а затем лиганды L с указанием их числа n . При этом лиганды в зависимости от их заряда располагаются в следующем порядке. Сначала записываются лиганды, имеющие положительный заряд, затем — электронейтральные и, наконец, — лиганды с отрицательным зарядом:



* Официальные номенклатурные правила ИЮПАК рекомендуют в формуле координационной частицы после символа центрального атома помещать первыми ионные, а затем нейтральные лиганды. Однако по причинам, указанным в разделе 2.3, в данном справочном руководстве используется традиционная форма записи комплексов.

Лиганды, одинаковые по типу заряда, но разные по химическому составу, записываются в соответствии с практическим рядом неметаллов (гл. 2), а именно: по порядку расположения в этом ряду их первых (слева) элементов независимо от сложности лигандов. Например, H_2O записывается левее, чем NH_3 . Если первые элементы у лигандов совпадают, то сравнивают между собой вторые элементы: лиганд $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ записывается ранее CO .

Названия отрицательно заряженных лигандов состоят из полного названия или корня названия соответствующего аниона и соединительной гласной **-о-**:

Br^- — бромо-;	CN^- — циано-;
Cl^- — хлоро-;	NCS^- — тиоцианато-;
O^{2-} — оксо-;	CO_3^{2-} — карбонато-;
O_2^{2-} — пероксо-;	NO_3^- — нитрато-;
H^- — гидридо-;	SO_4^{2-} — сульфато-;
OH^- — гидроксо-;	HSO_4^- — гидросульфато-;
NO^- — нитрозо-;	ClO_4^- — перхлорато-.

По традиции сульфид-ион S^{2-} называют тио-, а нитрит-ион NO_2^- , координированный различными атомами, — нитро- (координация через атом N) или нитрито- (координация через атом O).

Анионы углеводов в качестве лигандов называют без соединительной гласной:

CH_3^- — метил-; C_6H_5^- — фенил-.

При чтении формул нейтральных лигандов используют их названия без изменений:

O_2 — дикислород; C_6H_6 — бензол;
 N_2H_4 — гидразин; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ — пиридин.

Для некоторых лигандов по традиции применяют специальные названия:

H_2O — аква-; CO — карбонил-;
 NH_3 — аммин-; CS — тиокарбонил-.
 NO — нитрозил-;

Число лигандов больше единицы указывается греческими числительными (табл. 2.2) слитно с названием лиганда. Если в названии лиганда уже имеется числовая приставка (например, O_2 — дикислород), то для указания

числа лигандов применяют умножающие числовые приставки, например

бис — 2; трис — 3; тетракис — 4,

а название самого лиганда заключают в скобки:

$(N_2)_2$ — бис(диазот), $\{P(C_2H_5)_3\}_3$ — трис(триэтилфосфин).

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей, т. е. сначала указывается анион в именительном падеже, а затем катион в родительном*.

Формулы комплексов читают строго справа налево, соблюдая указанный в них порядок расположения лигандов.

Соединения с комплексными анионами

В названии комплексного аниона перечисляют (согласно вышеуказанным правилам) лиганды, комплексообразователь (корень названия элемента) (табл. 2.1), суффикс -ат и степень окисления центрального атома:

$K_2[PtCl_6]$ — гексахлороплатинат (IV) калия;
 $Na_2[Zn(OH)_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) натрия;
 $(NH_4)_3[Fe(SO_3)_3]$ — трисульфитоферрат (III) аммония;
 $K_2[Fe(NO)(CN)_5]$ — пентацианонитрозилферрат (III) калия;
 $Na[Cr(H_2O)_2F_4]$ — тетрафтородиаквахромат (III) натрия.

Соединения с комплексными катионами

В названии комплексного катиона перечисляют, как обычно, лиганды, комплексообразователь (русское название элемента в родительном падеже) и его степень окисления:

$[Ag(NH_3)_2]ClO_4$ — перхлорат диаминсеребра (I);
 $[Al(H_2O)_5OH]SO_4$ — сульфат гидроксопентаакваалюминия (III);
 $[Pt(H_2O)(NH_3)_2OH]NO_3$ — нитрат гидроксодиаминакваплатины (II);
 $[Co(NH_3)_5NCS]Cl_2$ — хлорид (тиоцианато-N) пентаамминкобальта (III).

Соединения комплексов без внешней сферы

В названии перечисляются все лиганды, а затем ука-

* Согласно номенклатурным правилам ИЮПАК порядок названия комплексного соединения обратный. При этом и катион и анион называются в именительном падеже (раздел 2.3).

зывается русское название комплексообразователя в именительном падеже:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ — трихлоротриамминкобальт;
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$ — динитротетрааквакобальт;
 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$ — сульфитотетраамминакварутений.

Многоядерные комплексные соединения

Систематические названия многоядерных комплексных соединений строятся аналогично названиям одноядерных комплексных соединений. При этом обязательно указывается число комплексообразователей или они перечисляются отдельно вместе со своими лигандами. Название мостикового лиганда отличают предшествующей буквой μ и заключают в скобки:

- $[\text{Mo}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ — хлорид октахлорогексааквагексамолибдена (II);
 $[(\text{CO})_5\text{Re} - \text{Mn}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонилмарганец-пентакарбонилрений (Mn — Re);
 $[(\text{NH}_3)_5\text{CrOHCr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Br}_4$ — бромид (μ -гидроксо)-гидроксотетраамминхрома (III)-пентаамминхрома (III).

11.4. КРАТКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ

Механизм образования комплексных соединений, прежде всего взаимодействие между комплексообразователем и лигандами, природа связи между ними, в современной химии описывается с помощью различных квантовомеханических методов — метода валентных связей, электростатических представлений (теории кристаллического поля), метода молекулярных орбиталей и теории поля лигандов.

Метод валентных связей (МВС) объясняет взаимодействие между комплексообразователем и лигандами как донорно-акцепторное за счет пар электронов, поставляемых лигандами. При этом орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется как электронной структурой комплексообразователя, так и числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя в свою очередь определяет геометрию комплекса. При образовании комплекса под влиянием лигандов может меняться характер распределения электронов на

**Таблица 11.1. Электронные структуры
и геометрические конфигурации некоторых комплексов**

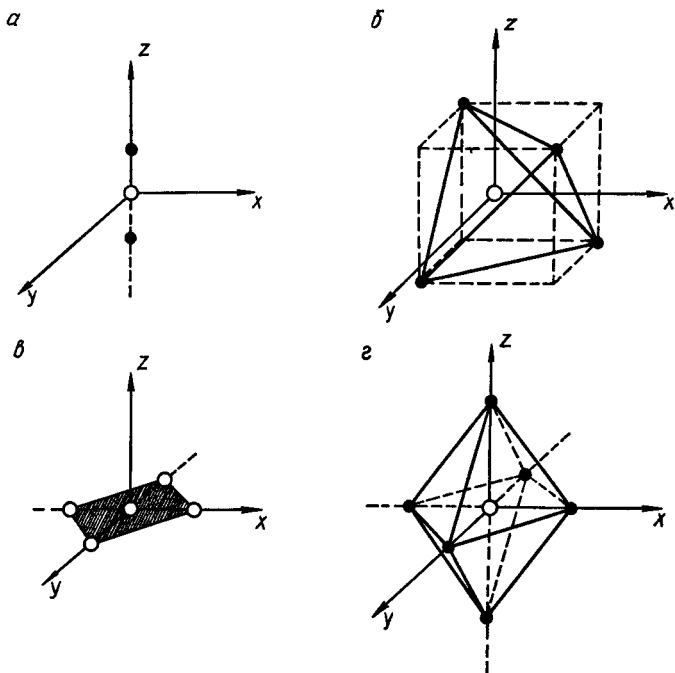
КОМПЛЕКС	СТРУКТУРА ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ	ТИП ГИБРИДИ- ЗАЦИИ ОРЕИТА- ЛЕЙ КОМПЛЕ- КСООБРА- ЗАТЕЛЯ	СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА								
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$s p$	ЛИНЕЙНАЯ
3d	4s	4p	4d								
											
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$s p^3$	ТЕТРАЭДРИЧЕСКАЯ
3d	4s	4p	4d								
											
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$d s p^2$	КВАДРАТНАЯ
3d	4s	4p	4d								
											
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$s p^3$	ТЕТРАЭДРИЧЕСКАЯ
3d	4s	4p	4d								
											
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$d^2 s p^3$	ОКТАЭДРИЧЕСКАЯ
3d	4s	4p	4d								
											
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">3d</td> <td style="text-align: center;">4s</td> <td style="text-align: center;">4p</td> <td style="text-align: center;">4d</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> <td style="text-align: center;">  </td> </tr> </table>	3d	4s	4p	4d					$s p^3 d^2$	ОКТАЭДРИЧЕСКАЯ
3d	4s	4p	4d								
											

внешних орбиталей. В табл. 11.1 приведены примеры, иллюстрирующие это взаимодействие. Собственные электронные пары комплексообразователя изображены сплошными стрелками, а электронные пары лигандов, образующие σ -связи,— пунктирными.

Парамагнетизм комплексных соединений в рамках МВС объясняется наличием неспаренных электронов.

Геометрические конфигурации, соответствующие основным координационным числам, показаны на рис. 11.1. Черными точками выделены лиганды, координированные вокруг центрального атома.

Теория кристаллического поля (ТКП) является современной интерпретацией электростатических представлений о строении комплексных соединений. Согласно электростатической модели, взаимодействие между комплексообразователем и ионными или полярными лигандами подчиняется закону Кулона. При этом частицы, образующие комплекс, рассматриваются как недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом. В отличие от этих простых электростатических представлений, в теории кристаллического поля рассматривается влияние электростатического поля лигандов на энергетическое состояние электронов комплексообразователя.



Р и с. 11.1. Зависимость геометрического строения комплексов от координационного числа центрального атома:

$a - 2, б, в - 4, г - 6$

Черными точками выделены лиганды, координированные вокруг центрального атома

Свое название ТКП получила в связи с тем, что первоначально она была применена для объяснения состояния ионов в кристаллических веществах.

ТКП, исходящая из ионной модели, требует видоизменения при рассмотрении комплексов, в которых имеется заметная доля ковалентной связи. Когда эта доля сравнительно невелика, используется усовершенствованная модификация ТКП — *теория поля лигандов*, согласно которой наличие ковалентной связи учитывается введением определенных поправок в расчеты, проводимые методами ТКП, прежде всего на основе использования идеи перекрывания орбиталей.

При рассмотрении комплексных соединений со значительной долей ковалентной связи наиболее полное и точное описание характера взаимодействия центрального атома и лигандов может быть дано на основе *метода*

молекулярных орбиталей (ММО), учитывающего структуру комплексообразователя и лигандов как единого целого. ММО фактически объединяет идеи как теории валентных связей, так и теории кристаллического поля и является ведущим и наиболее плодотворным в теории строения комплексных соединений.

Указанные методы трактовки природы координационной связи не взаимоисключаемы, а, наоборот, дополняют друг друга и позволяют дать многогранное описание столь сложных веществ, какими являются комплексные соединения.

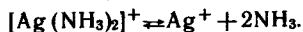
11.5. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексное соединение при растворении в воде обычно диссоциирует таким образом, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое, представляя собой положительный или отрицательный ион:



Такая диссоциация называется *первичной* и протекает по типу диссоциации сильных электролитов.

Диссоциация внутренней сферы комплекса, называемая *вторичной*, протекает по типу диссоциации слабых электролитов и характеризуется наличием равновесия между комплексом, центральным ионом и лигандами:



Как и в случае слабых электролитов, диссоциация комплексных ионов может быть описана на основе закона действия масс — с помощью соответствующей константы равновесия, называемой *константой нестойкости комплекса*:

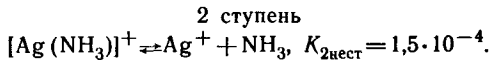
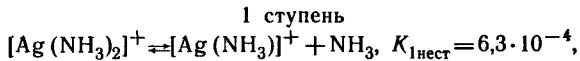
$$K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплекса, поскольку чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс.

Иногда вместо константы нестойкости комплексов используется обратная ей величина, называемая *константой устойчивости*:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)}.$$

Как и в случае слабых электролитов, диссоциация комплексов протекает ступенчато и каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой нестойкости:



Причем всегда $K_{1\text{нест}} > K_{2\text{нест}} > K_{3\text{нест}} > \dots$

Общая константа нестойкости равна произведению всех констант нестойкости последовательных ступеней диссоциации комплекса, например

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_1 K_2 = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Сведения о химии всех элементов приводятся по группам согласно их размещению в полудлинном варианте периодической системы Менделеева, сначала для *s*- и *p*-, а затем для *d*- и *f*- элементов. При этом принята единая последовательность описания их свойств.

Химия элементов рассматривается с помощью радиальных схем, в которых реагенты, взаимодействующие с простыми веществами, надписываются над стрелками. Здесь же при необходимости указаны температурные условия протекания реакции и концентрации реагентов («конц» и «разб»).

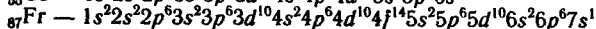
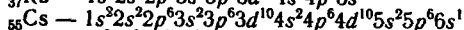
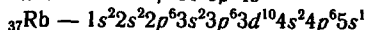
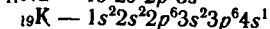
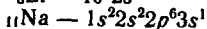
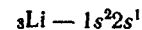
В конце каждой главы на примере наиболее типичного элемента группы показана взаимосвязь между основными его соединениями с указанием реагентов и условий проведения процессов. *Квадратами* на схемах обозначены простые вещества, *прямоугольниками* — солеобразные соединения, *кружками* — оксиды и *эллипсами* — гидроксиды (гидратированные оксиды, кислоты и основания). При этом для веществ, имеющих несколько различных способов написания, приводятся все их основные формульные обозначения. Как и в радиальных схемах, переходы от одного вещества к другому показаны стрелками, над которыми обозначены реагенты, в скобках рядом с ними иногда указывается среда (кислая — H^+ , щелочная — OH^- , нейтральная — H_2O). Комбинации из нескольких реагентов обозначаются с помощью знака «+», при наличии нескольких равнозначных реагентов они отделяются друг от друга точкой с запятой.

Часть I. ХИМИЯ s- и p-ЭЛЕМЕНТОВ

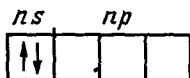
Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IA

Символ элемента	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Русское название	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий	Франций
Латинское название	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium	Francium
Год открытия	1817	1807	1807	1861	1860	1939
Автор открытия	И. Арфведсон	Г. Дэви	Г. Дэви	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф	М. Перей
Содержание в земной коре, массовая доля, %	6,5 · 10 ⁻³	2,5	~2,6	1,5 · 10 ⁻²	3,7 · 10 ⁻⁴	—
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · X X 4SiO ₂ (сподумен); LiAl(PO ₄)F, LiAl(PO ₄)OH (амблизонит)	NaCl (поваренная соль, каменная соль); Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O (мирабилит, глауберова соль); KCl · NaCl (сильвинит),	KCl (сильвин); KCl · NaCl (сильвинит); K[AlSi ₃ O ₈] (калиевый полевой шпат, ортоклаз); KClX X MgCl ₂ · 6H ₂ O (карналлит)	Собственных минералов не образуется, изоморфная примесь минералов калия — сильвинита, карналлита	4Cs ₂ O · 4Al ₂ O ₃ · X X 18SiO ₂ · 2H ₂ O (поллуцит); спутник минералов калия, например (КСs)[BF ₄] (авогадрит)	Продукт α-распада актиния: ²²⁷ Ac == ⁸⁹ Fr + ² He

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6, 7

12.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомный номер	3	11	19	37	55	87
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	6(7,42) 7(92,58)	23(100)	39(93,08) 40*(0,011) 41(6,91)	85(72,15) 87*(27,85)	133(100)	Стабильных природных изотопов не имеет. 223* — наиболее устойчивый из природных изотопов
Относительная атомная масса	6,941	22,989768	39,0983	85,4678	132,90543	223,0197
Ковалентный радиус атома, нм	0,123	0,154	0,203	0,216	0,235	—
Металлический радиус атома, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,280

Радиус иона Э ⁺ , нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,175
Первый потенциал ионизации, В	5,3918	5,1392	4,3407	4,1772	3,8940	3,98
Сродство к электрону, эВ	0,591	0,54	0,47	0,42	0,39	—
Электроотрицательность	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86
Степень окисления элемента в соединениях	+1	+1	+1	+1	+1	+1

* Радиоактивный изотоп

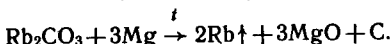
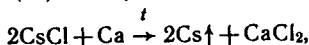
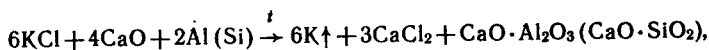
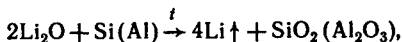
** Здесь и далее в гл. 12 Э = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Основные физико-химические свойства

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металлы (кубическая объемноцентрированная)					
Цвет	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Желтый	Металлический
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873	2,44
Температура плавления $t_{пл}$, °С	180,69	97,96	63,8	39,2	28,55	27
Температура кипения $t_{кип}$, °С	1347	983,1	774	688	678,6	677
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мОм·м	0,0943	0,048	0,073	0,1139	0,2103	0,450
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	10,2	20,1	13,2	8,5	4,6	2,1
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	159,26	91,77	90,39	82,06	78,17	69,08
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	28,26	51,1	64,42	76,3	84,4	94,2
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	3517	1224	765	363,9	236	136,5
Стандартный электродный потенциал E° , В, процесса $\text{Э}^+ + e^- = \text{Э}$	-3,045	-2,714	-2,925	-2,925	-2,923	—

* Данные приведены для температуры 298 К.

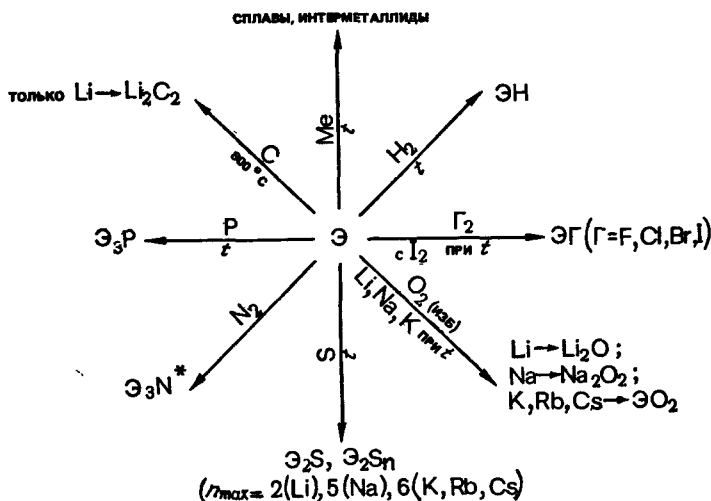
Способы получения. Li, Na, K — электролиз расплавов их хлоридов в смеси с KCl, CaCl₂ (литий, натрий) и NaCl (калий) (основной способ). Применяется также восстановление их оксидов, хлоридов, карбонатов алюминием, кремнием, кальцием, магнием при нагревании в вакууме:



Li и Na высокой частоты — электролиз расплава смеси LiCl — LiBr и NaOH соответственно.

Химические свойства. Все щелочные металлы — очень сильные восстановители. Реакционная способность возрастает в ряду Li — Cs. Щелочные металлы энергично реагируют с большинством неметаллов, разлагают воду; на холоде бурно реагируют с разбавленными растворами кислот. Комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно. Li существенно отличается от остальных элементов группы. По ряду свойств он ближе к Mg, чем к щелочным металлам.

Реакции с простыми веществами



* Li реагирует на холоде и при нагревании, Na, K, Rb, Cs — при действии на N₂ электрического разряда.

Таблица 12.1. Температуры плавления $t_{пл}$ галогенидов* группы IA, °C

Галоген	Элемент группы IA				
	Li	Na	K	Rb	Cs
F	849	996	857	795	703
Cl	610	801	776	723	645
Br	550	747	734	692	638
I	469	661	681	656	632

* Данные относятся к безводным галогенидам.

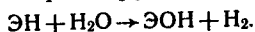
Таблица 12.2. Стандартные энтальпии образования $-\Delta_f H_{298}^\circ$ галогенидов* группы IA, кДж/моль

Галоген	Элемент группы IA				
	Li	Na	K	Rb	Cs
F	614,7	573	566	556	554
Cl	408,4	411,4	436,6	435,2	442,4
Br	351,0	361,2	393,9	394,6	405,5
I	270,4	288,1	327,7	331,9	346,5

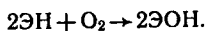
* Данные относятся к безводным галогенидам.

Получают гидриды пропуская H_2 над расплавленными металлами.

Гидриды щелочных металлов — сильные восстановители. Они энергично реагируют с H_2O по схеме

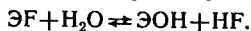


Гидриды легко окисляются O_2 , Cl_2 и другими окислителями:

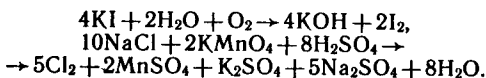


Галогениды. Все галогениды ЭГ — бесцветные кристаллические вещества, как правило, с ионной решеткой типа NaCl (исключения — LiF (октаэдрическая), CsCl, CsBr, CsI (кубическая объемноцентрированная)). Они хорошо растворимы в воде, за исключением LiF, NaF, CsI. Галогениды ЭГ термически очень устойчивы. Их температуры плавления уменьшаются от соединений Na к соединениям Cs, кроме KI, и от фторидов к иодидам. В табл. 12.1, 12.2 приведены некоторые характеристики галогенидов.

В водных растворах гидролизуются только фториды:



Для бромидов и иодидов характерны восстановительные свойства, хлориды окисляются при действии сильных окислителей:



Соединения с кислородом. Соединения щелочных металлов с кислородом: оксиды $\text{Э}_2\text{O}$ (ряд Li—Cs), пероксиды $\text{Э}_2\text{O}_2$ (ряд Li—Cs) и надпероксиды ЭO_2 (ряд K—Cs) — кристаллические вещества с ионной решеткой, различной окраски (бесцветные — Li_2O , Li_2O_2 , Na_2O , желтые — Na_2O_2 , K_2O , Rb_2O , CsO_2 , оранжевые — Cs_2O , KO_2 , розовый — K_2O_2 , коричневый — RbO_2); термически устойчивые. Пероксиды содержат диамагнитный ион O_2^{2-} , надпероксиды — парамагнитный ион O_2^- .

Некоторые характеристики кислородных соединений приведены ниже:

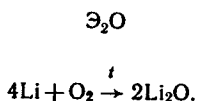
Оксид	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	1453	1132	разлагается при 350 °C	505*	495*
Стандартная энтальпия образования $-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	597,9	414,8	362	339	346
Пероксид	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	разлагается при 342 °C	разлагается при 460 °C	545	570	594
Надпероксид	—	—	KO_2	RbO_2	CsO_2
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	—	—	535	540	560

* Плавление сопровождается разложением

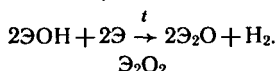
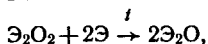
Примечание. Стрелками показаны направления увеличения термической устойчивости соединений.

Способы получения.

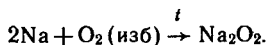
Для Li



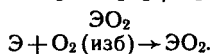
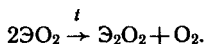
Для Na, K, Rb, Cs



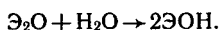
Для Na



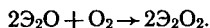
Для K, Rb, Cs



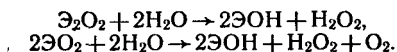
Химические свойства. Оксиды энергично реагируют с водой, образуя щелочи:



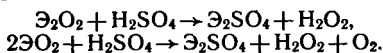
Интенсивность взаимодействия увеличивается в ряду $\text{Li}_2\text{O}—\text{Cs}_2\text{O}$. $\text{Э}_2\text{O}$, кроме Li_2O , взаимодействуют с кислородом воздуха уже при комнатной температуре, образуя пероксиды:



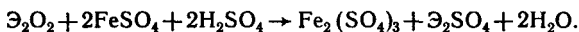
Пероксиды и надпероксиды взаимодействуют с H_2O по схеме



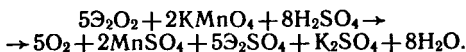
Аналогично протекает взаимодействие с кислотами:



Пероксиды и надпероксиды проявляют сильные окислительные свойства:

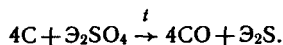


В реакциях с сильными окислителями они могут окисляться:

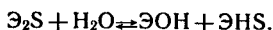


Соединения с другими элементами. Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}$ — бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой.

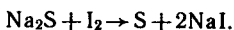
Промышленный способ их получения — прокалывание сульфатов с углем:



В воде $\text{Э}_2\text{S}$ хорошо растворимы, частично гидролизуются:



Они являются сильными восстановителями:



12.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

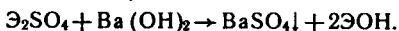
В ряду $\text{LiOH}—\text{CsOH}$ наибольшее сходство наблюдается у гидроксидов Na , K , Rb и Cs .

Гидроксиды ЭОН — кристаллические белые вещества, сравнительно легкоплавкие, термически очень устойчивые. При нагревании они испаряются без потери воды, только LiOH теряет воду, образуя Li_2O . ЭОН очень хорошо растворяются в воде, за исключением LiOH , хорошо — в спиртах, например в метаноле CH_3OH , этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В ряду $\text{LiOH}—\text{CsOH}$ растворимость увеличивается.

Ниже приведены некоторые характеристики гидроксидов:

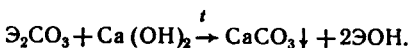
Гидроксид	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	473	322	405	385	343
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	484,9	425,9	424,7	419	417
Растворимость в воде при 20 °C, г безводного вещества на 100 г H_2O	12,8	108,7	112,4	179	385,6
Стандартная энтальпия растворения ΔH_{298}° (ЭОН), кДж/моль	+18,8	-43,1	-54,2	+59,8	+68,6

Способы получения. LiOH , RbOH , CsOH — обменная реакция между растворами сульфатов щелочных металлов и гидроксидом бария:



NaOH , KOH — 1) электролиз водных растворов хлоридов;

2) реакция каустификации:



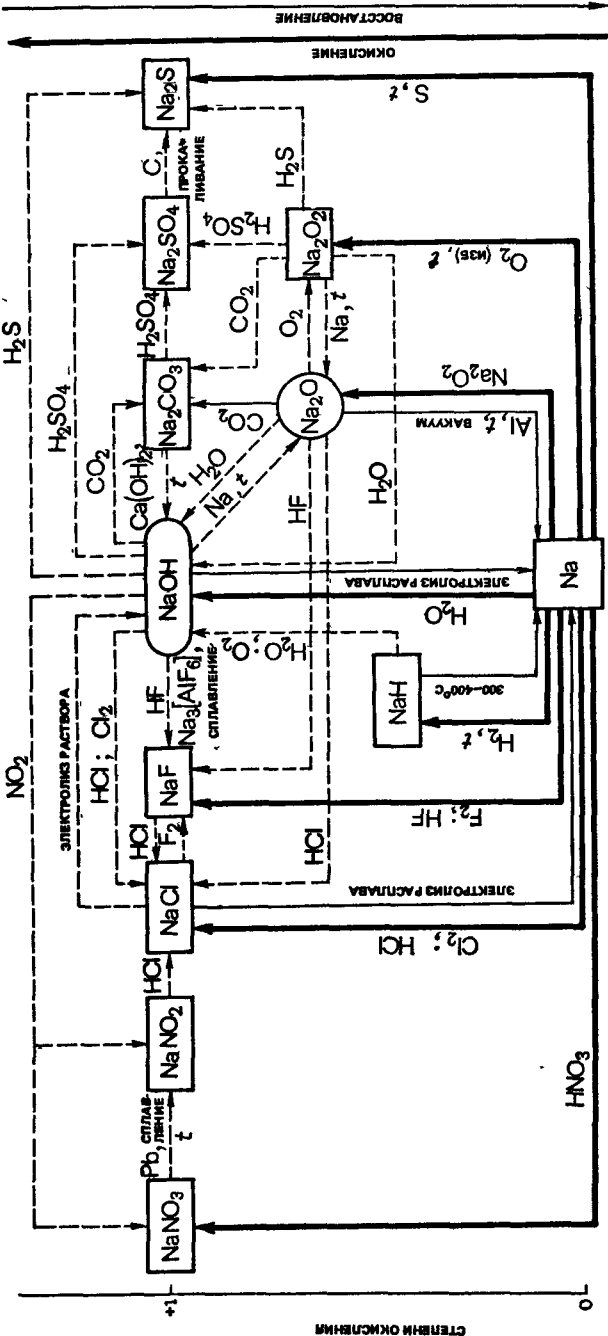
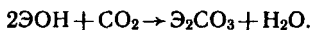
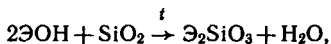


Рис. 12.1. Взаимпревращения основных соединений натрия

Химические свойства. Гидроксиды щелочных металлов — сильные электролиты, в воде полностью диссоциированы на ионы. Они энергично поглощают из воздуха влагу (кроме LiOH) и CO₂:



При плавлении ЭОН разрушают стекло и фарфор:



при доступе кислорода — платину. Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани.

Для многоосновных кислот известны средние и кислые соли щелочных металлов. Образование кислых солей — характерная особенность этих металлов. Склонность к образованию кислых солей и их термическая устойчивость увеличиваются от Li к Cs.

Почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, являются сильными электролитами, мало-растворимые — LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄, KClO₄, K₂[PtCl₆], Na[Sb(OH)₆], RbClO₄, Rb₂[PtCl₆], CsClO₄ и другие.

На рис. 12.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений на примере Na.

12.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Щелочные металлы и их соединения — важнейшие компоненты различных химических производств. Щелочные металлы широко используются для металлотермического получения ряда металлов, таких как Ti, Zr, Nb, Ta, (Na, K), в качестве добавок к некоторым сплавам (Li), во многих органических синтезах (Li, Na, K), для осушки органических растворителей (Na).

Соединения щелочных металлов находят применение в мыловарении (Na₂CO₃), производстве стекла (Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄, Li₂O), используются для отбелики и дезинфекции (Na₂O₂), в качестве удобрений (KCl, KNO₃). Из NaCl получают многие важные химические соединения (Na₂CO₃, NaOH, Cl₂).

Литий можно обнаружить в составе растительных и животных организмов, однако функции его в жизнедеятельности неясны. Соли лития в больших концентрациях для человека опасны.

Натрий важен для большинства форм жизни, включая человека. В животных организмах ионы натрия вме-

сте с ионами калия выполняют функции передатчиков нервного импульса. Ионы натрия играют также важную роль в поддержании водного режима организма. Соединения натрия нетоксичны.

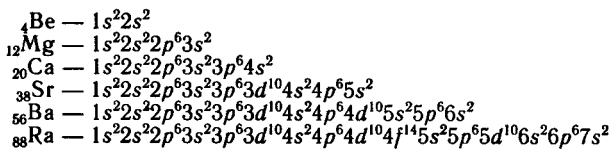
Калий важен для всех живых существ. В растениях калий способствует фотосинтезу и стимулирует процессы, связанные с прорастанием семян. В животных организмах калий необходим для нормальной работы мышечных клеток и нервной системы (вместе с ионами натрия). Однако в животных организмах ионов калия меньше, чем ионов натрия, и повышение концентрации калия оказывает вредное действие.

Биологическая роль Rb, Cs, Fr отсутствует. Цезий и его соединения нетоксичны. Токсичность рубидия сравнительно мала. Франций токсичен из-за радиоактивности.

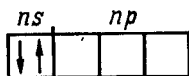
Глава 13. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ III

Символ элемента	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Русское название	Бериллий	Магний	Кальций	Стронций	Барий	Радий
Латинское название	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
Год открытия	1798	1808	1808	1790	1774	1898
Автор открытия	Л. Воклен	Г. Дэви	Г. Дэви	А. Крофорд	К. Шееле	М. Склодовская-Кюри, Ж. Бемон
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,6	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	$3\text{BeO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{X}$ $\times 6\text{SiO}_2$ (берилл); $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ (фенакит)	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (оливин); MgCO_3 (магнезит); $\text{MgCO}_3 \times \text{CaCO}_3$ (доломит); $\text{MgCl}_2 \times \text{XKCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит)	CaCO_3 (кальцит); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (воластонит); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{X} \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит); $\text{CaSO}_4 \times \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс); $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (доломит)	SrCO_3 (стронцианит); SrSO_4 (целестин)	BaCO_3 (витерит); BaSO_4 (барит, тяжелый шпат)	Содержится в урановых рудах

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6, 7

13.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	9(100)	24(78,6) 25(10—11) 26(11,29)	40(96,97) 42(0,64) 43(0,145) 44(2,06) 46(0,0033) 48*(0,185)	84(0,5) 86(9,8) 87(7,2) 88(82,5)	130(0,101) 132(0,097) 134(2,42) 135(6,59) 136(7,81) 137(11,32) 138(71,66)	226* — наиболее устойчив из 13 радиоактивных изотопов
Относительная атомная масса	9,012182	24,3050	40,078	87,62	137,327	226,0254
Ковалентный радиус атома, нм	0,090	0,136	0,174	0,191	0,198	—

Металлический радиус атома, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	0,235
Радиус иона Z^{2+} , нм	0,045	0,072	0,100	0,118	0,135	0,144
Первый потенциал ионизации, В	9,3227	7,6461	6,1131	5,6941	5,2114	5,2790
Сродство к электрону, эВ	0,38	-0,22	-1,93	-1,51	-0,48	—
Электроотрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Степень окисления элемента в соединениях	+2	+2	+2	+2	+2	+2

* Радиоактивный изотоп

** Здесь и далее в гл 13 Э=Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

13.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

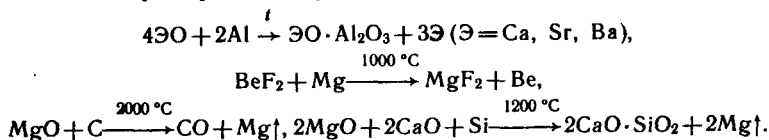
Основные физико-химические свойства

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	Металл (кубическая гранцентрированная)	Металл (кубическая гранцентрированная)	Металл (кубическая объемноцентрированная)	Металл (кубическая объемноцентрированная)
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Свинцово-серый Темно-серый	Серебристо-белый Серебристый	Серебристо-белый —	Серебристо-белый —	Серебристо-белый —	Металлический блестящий —
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	1,8477	1,738	1,55	2,54	3,594	~5
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1287	649	839	769	729	700
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2970 (при повышенном давлении)	1090	1484	1384	1637	1140
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,0675	0,047	0,038	21,5	0,60	—
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	14,31	20,55	25,42	0,045	1,61	—

Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	326,57	147,79	176,68	163,70	195,52	136,91
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль \times К)	9,54	32,7	41,66	52,33	64,89	69,0
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг \cdot К)	1982,6	1047,5	643,7	737,0	191,93	—
Стандартный электродный потенциал E° , В, процесса $\text{Э}^{2+} + 2e^- = \text{Э}$	-1,847	-2,363	-2,866	-2,888	-2,906	-2,916

* Данные приведены для температуры 298 К.

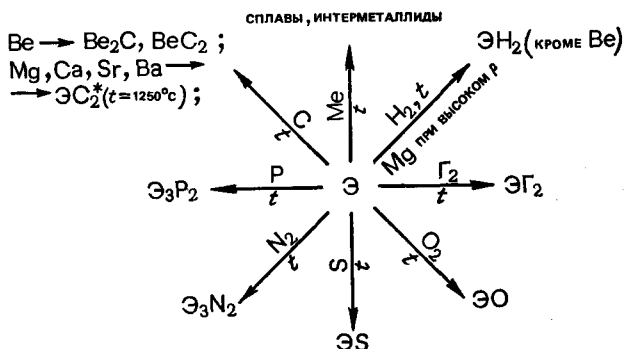
Способы получения. Be, Mg, Ca — электролиз расплавов их хлоридов в смеси с NaCl (Be), KCl (Mg, Ca) и CaF₂ (Ca) (основной способ). Применяется также восстановление оксидов и фторидов металлов алюминием, магнием, углеродом, кремнием:



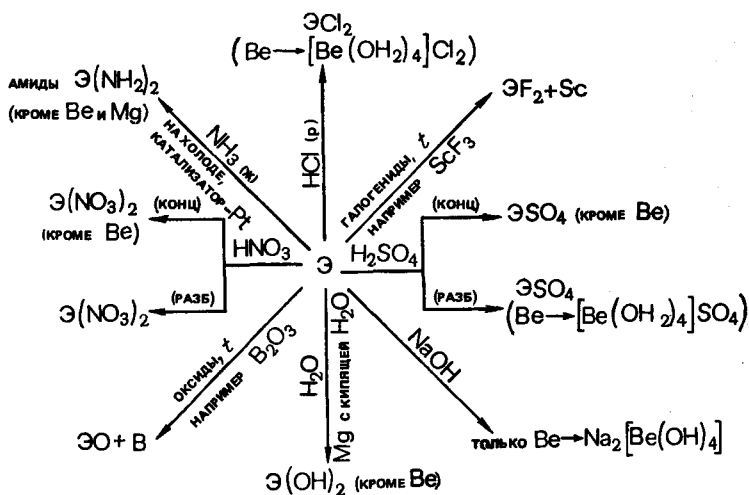
Химические свойства. Металлы группы IIА — сильные восстановители. Они довольно легко реагируют с большинством неметаллов; уже при обычных условиях интенсивно разлагают воду (кроме Be и Mg); легко растворяются в кислотах; Be реагирует и с кислотами, и со щелочами, образуя аква- и гидроксокомплексы. Химическая активность повышается от Be к Ra. По химическим свойствам Be существенно отличается от остальных

ных элементов группы. Mg также во многих отношениях отличается от щелочноземельных металлов (Ca—Ba).

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



13.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения с водородом. Гидриды щелочноземельных металлов ЭН₂ — белые кристаллические вещества с ионной решеткой, анион Н⁻. Гидриды Be и Mg — твердые полимерные соединения. Термическая устойчивость гидридов понижается от Ba к Be. Некоторые характеристики ЭН₂ приведены ниже:

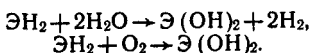
Гидрид	BeH ₂	MgH ₂	CaH ₂	SrH ₂	BaH ₂
Температура плавления $t_{пл}$, °С	разлагается при 125 °С	разлагается при 280 °С	814	1050*	1200
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	19,0	—	177	180	190,1

* Плавление сопровождается разложением

Как технические, так и лабораторные способы получения гидридов Mg, Ca, Sr, Ba сводятся к нагреванию соответствующего металла в атмосфере Н₂. BeH₂ получают в эфирном растворе по реакции



Гидриды ЭН₂ — сильные восстановители, разлагаются водой; гидриды элементов Ca — Ba легко окисляются кислородом:



Галогениды. Все галогениды ЭГ₂ — бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой. BeF₂ существует также в виде стекловидной массы. ЭГ₂ термически устойчивы, теплоты образования (абсолютные значения) у них высоки, закономерно повышаются в ряду Be — Ba (исключение — BaF₂) и уменьшаются при переходе от фторидов к иодидам (табл. 13.1, 13.2). Температуры плавления изменяются, как правило, аналогично. В воде ЭГ₂ хорошо растворяются (кроме фторидов ряда Mg — Ba), из водных растворов выделяются (кроме фторидов) в виде кристаллогидратов, большей частью с 6 или 2 молекулами воды.

Способы получения. CaГ₂—BaГ₂ — действие НГ на

Табл. 13.1. Температуры плавления $t_{пл}$ галогенидов* элементов группы IIА, °С

Галоген	Элемент группы IIА				
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	800	1263	1418	1477	1370
Cl	415	714	772	874	960
Br	508	711	742	657	857
I	490	633	783	538	711

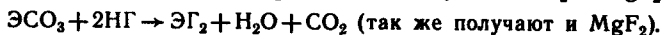
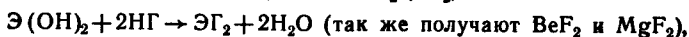
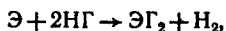
* Данные относятся к безводным галогенидам, их кристаллической модификации.

Таблица 13.2. Стандартные энтальпии образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$ галогенидов* элементов группы IIА, кДж/моль

Галоген	Элемент группы IIА				
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	1027	1124	1221	1221	1187
Cl	496	644,8	795,9	834,3	844
Br	355	525	686	718	757
I	185	364	537	559	604

* Данные относятся к безводным галогенидам, их кристаллической модификации.

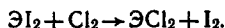
металл, гидроксид или карбонат соответствующего металла:



BeГ₂, кроме BeF₂, — нагревание Be с галогенами.

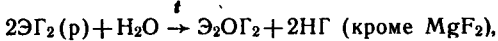
MgГ₂, кроме MgF₂, — выделение из его природных соединений.

Химические свойства. Бромиды и иодиды проявляют восстановительные свойства:



Галогениды Be и Mg сильно гидролизуются. При нагревании образуются оксосоли:



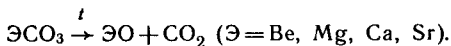
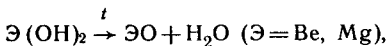


Соединения с кислородом. Оксиды ЭО и пероксиды ЭО₂ (BeO₂ не получен) — порошкообразные вещества белого цвета. Температуры плавления ЭО очень высоки и понижаются от Mg к Ba. Термическая диссоциация ЭО протекает очень трудно, теплоты образования (абсолютные значения) высокие. Термическая устойчивость ЭО₂ повышается от MgO₂ к BaO₂. В воде ЭО₂ труднорастворимы. Некоторые характеристики ЭО приведены ниже:

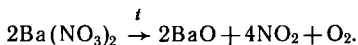
Оксиды	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Температура плавления $t_{пл}, ^\circ C$	2580	2825	2630	2650	2020
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^*$, кДж/моль	609	601,5	635,1	590,5	548
	усиление основных свойств \rightarrow				

* Данные относятся к кристаллической модификации веществ.

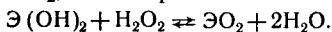
Способы получения. ЭО, кроме BaO, — термическое разложение карбонатов или гидроксидов элементов группы IIА:



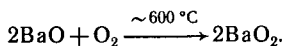
BaO — по реакции



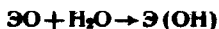
ЭО₂, кроме BaO₂, — нейтрализация гидроксидов H₂O₂:



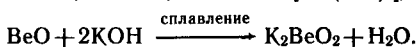
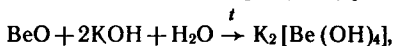
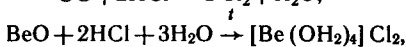
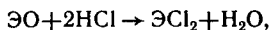
BaO₂ — по реакции



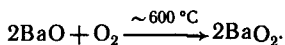
Химические свойства. Оксиды Mg, Ca, Sr, Ba — основного характера, BeO проявляет амфотерные свойства. Химическая активность ЭО увеличивается в ряду BeO — BaO. Оксиды, кроме BeO, реагируют с водой; MgO реагирует частично с горячей водой:



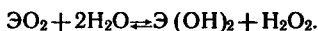
Оксиды легко реагируют с кислотами (BeO при нагревании); BeO реагирует также со щелочами:



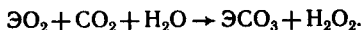
BaO при нагревании в присутствии O₂ образует BaO₂:



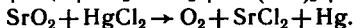
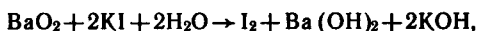
ЭO₂ при растворении в воде подвергаются сильному гидролизу:



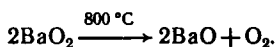
Они разлагаются кислотами, даже очень слабыми, например угольной:



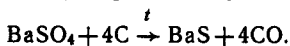
Пероксиды благодаря наличию иона [O₂]²⁻ проявляют окислительные свойства; при действии сильных окислителей окисляются:



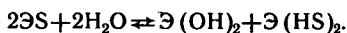
Пероксиды склонны к реакциям диспропорционирования:



Соединения с другими элементами. Сульфиды ЭS — кристаллические бесцветные вещества с ионной решеткой типа NaCl; термически устойчивы; малорастворимы в воде. Получают ЭS взаимодействием простых веществ или прокаливанием сульфатов с углем:

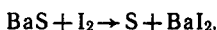


В водном растворе сульфиды сильно гидролизованы:

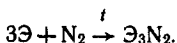


В ряду BaS—BeS гидролиз усиливается, BeS и MgS гидролизуются полностью.

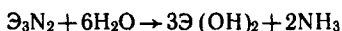
ЭS являются восстановителями:



Нитриды $\text{Э}_3\text{N}_2$ — термически устойчивые кристаллические вещества. Получают их, как правило, нагреванием металлов в атмосфере N_2 :



В воде нитриды необратимо гидролизуются:



13.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

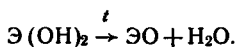
Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ — белые порошкообразные вещества (кристаллическая решетка ионная). Они могут быть получены в безводном состоянии и в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 8 молекулами воды. Растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Некоторые свойства гидроксидов элементов группы IIA приведены ниже:

Гидроксид	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C				535	408
Стандартная энтальпия образования					
$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	906	924,7	985	965	941
Растворимость в воде при 20 °C, г безводного вещества на 100 г H_2O	малорастворим	0,004 ¹⁰⁰	0,16	0,81	3,89
Стандартная энтальпия растворения					
$\Delta H_{298}^\circ \text{Э}(\text{OH})_2$, кДж/моль	—	—	—2,8	+10,8	+11,6
	повышение термической устойчивости				
	усиление основных свойств				
	сильные основания				

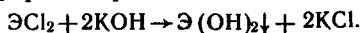
Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с повышением температуры уменьшается:

t , °C	0	20	40	60	100
Масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г, в 100 г H_2O	0,176	0,160	0,137	0,144	0,072

При нагревании $\text{Э}(\text{ОН})_2$ разлагаются, переходя в оксиды:

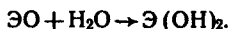


Способы получения. $\text{Be}(\text{ОН})_2$, $\text{Mg}(\text{ОН})_2$ — обменные реакции между растворимой солью металла и щелочью:

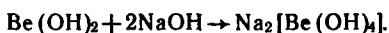
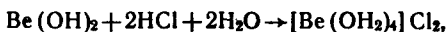


В случае $\text{Be}(\text{ОН})_2$ следует избегать избытка щелочи.

$\text{Ca}(\text{ОН})_2$, $\text{Sr}(\text{ОН})_2$, $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ — взаимодействие оксидов с водой:



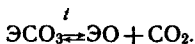
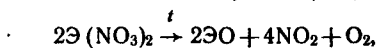
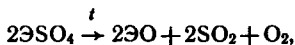
Химические свойства. Характер диссоциации $\text{Э}(\text{ОН})_2$ закономерно изменяется от $\text{Be}(\text{ОН})_2$ (амфотер) до $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ (сильное основание). $\text{Be}(\text{ОН})_2$, растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- и гидроксокомплексы:



$\text{Mg}(\text{ОН})_2$ проявляет только основные свойства, слабый электролит.

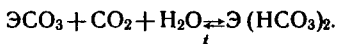
Многие соли оксокислот и элементов группы IIA малорастворимы в воде. Это — сульфаты (кроме Be и Mg), фосфаты, арсенаты, карбонаты, хроматы, оксалаты. С увеличением атомного номера металла растворимость солей и способность к образованию кристаллогидратов, как правило, уменьшаются.

При нагревании сульфаты, нитраты, карбонаты разлагаются по схемам



Термическая устойчивость нитратов и карбонатов закономерно возрастает от соединений Be к соединениям Ba .

При действии CO_2 на осадки карбонатов Ca , Sr , Ba образуются растворимые гидрокарбонаты, которые при нагревании опять переходят в карбонаты:



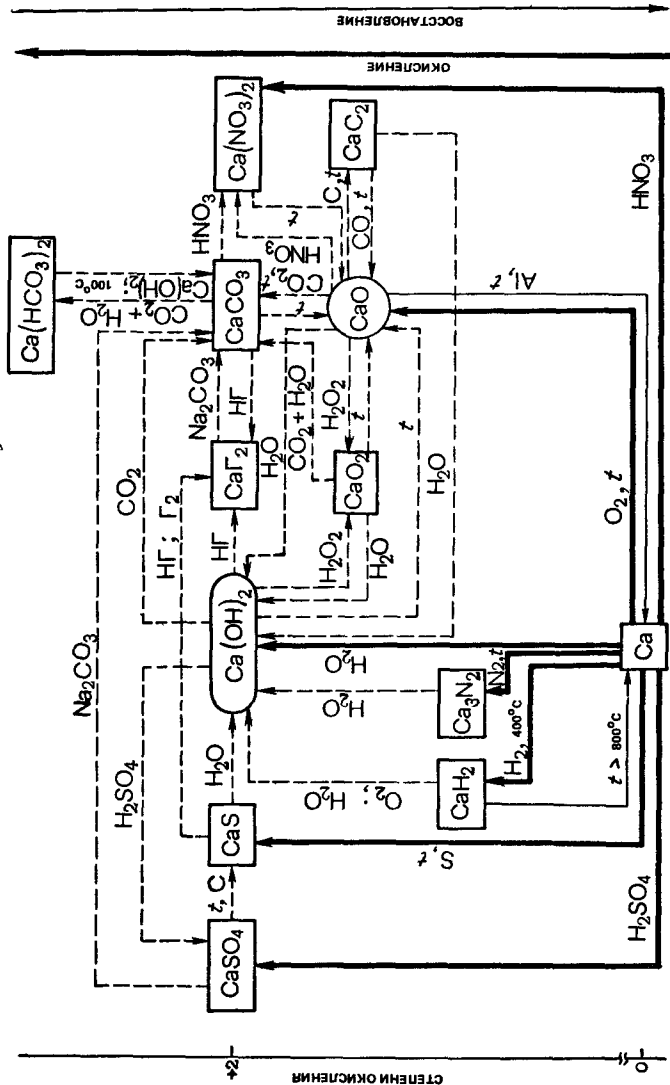


Рис. 13.1. Взаимопревращения основных соединений кальция

В водном растворе соли Be и Mg, а также соли слабых кислот Ca, Sr, Ba гидролизуются; соли Be и Mg гидролизуются особенно легко с образованием основных солей.

Все соединения Be и растворимые соли Ba исключительно токсичны.

На рис. 13.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений на примере Ca.

13.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Mg и Ca широко используются для металлотермического получения ряда металлов (Ti, U, редкоземельные элементы и др.). Бериллиевые сплавы благодаря высокой химической и механической стойкости применяются в машиностроении, электронной и электротехнической промышленности; магниевые сплавы, как самые легкие, — в авиационной промышленности. Ba используется в высоковакуумной технике для поглощения остатков газов.

Соединения элементов группы IIA находят применение в радиоэлектронике ($BaTiO_3$ — сегнетоэлектрик), строительстве (разнообразные соединения Mg и Ca), для изготовления огнеупорных изделий (BeO , MgO), для осушки и очистки ряда веществ ($CaCl_2$, SrO , $SrCO_3$) и в других областях.

В настоящее время получены сверхпроводящие керамические материалы, содержащие оксиды Ba и Ca.

Биологическая роль бериллия отсутствует. Бериллий и его соединения очень токсичны, Be замещает Mg в ферментах. Пары и пыль, содержащие соединения Be, вызывают тяжелое заболевание легких — бериллоз.

Магний важен для всех живых существ. Главная его природная функция связана с процессом фотосинтеза в растениях и микроорганизмах. Ионы Mg принимают также участие в регулировании действия некоторых ферментов и клеточных систем. Соединения Mg нетоксичны.

Кальций важен для всех форм жизни. Его биологические функции разнообразны. Кальций входит в состав опорных и защитных частей организмов, его соединения образуют основу твердой части зубной ткани, скорлупы яйца. Ионы кальция содержатся в ряде белков, оказывают существенное влияние на работу ферментных си-

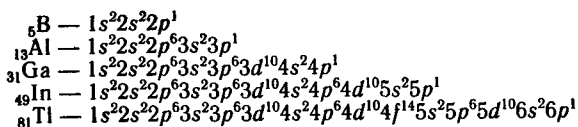
стем, на процессы свертывания крови, осмотическое равновесие в клетках. Соединения Са нетоксичны.

Содержание Sr и Ba в тканях животных и растений очень мало, и функции их соединений в организме не выяснены. Соли бария в значительных количествах проявляют токсические свойства и действуют как сердечные яды. Особенно опасно попадание ионов Ba и Sr в кровь. BaCO₃, несмотря на малую растворимость, опасен для приема внутрь, так как он растворяется в соляной кислоте желудка.

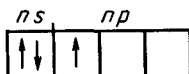
Глава 14. Элементы группы IIIA

Символ элемента	B	Al	Ga	In	Tl
Русское название	Бор	Алюминий	Галлий	Индий	Таллий
Латинское название	Borium	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Год открытия	1808	1825	1875	1863	1861
Автор открытия	Ж. Л. Гей-Люссак, Л. Ж. Тернар	Х. К. Эрстед	П. Э. Лекок, де Буабодран	Ф. Рейх, Е. Рихтер	У. Крукс
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$5 \cdot 10^{-3}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура); $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кернит); H_3BO_3 (сассолин)	алюмосиликаты; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (боксит); Na_3AlF_6 (криолит)	CuGaS_2 (галлит); изоморфная примесь в минералах алюминия, цинка, железа	FeIn_2S_4 (индит); CuInS_2 (рекизит); примесь в минералах цинка	TlAsS_2 (лорандит); (Tl, Cu, Ag) $_2$ Se (крукезит); примесь в минералах цинка, железа, свинца

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6

14.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер	5	13	31	49	81
Массовые числа природных изотопов (в скобках—массовая доля, %, в природной смеси)	10(19) 11(81)	27(100)	69(61,2) 71(38,8)	113(4,33) 115*(95,67)	203(29,5) 205(70,5)
Относительная атомная масса	10,811	26,98139	69,723	114,82	204,3833
Ковалентный радиус атома, нм	0,081	0,118	0,126	0,144	0,148
Металлический радиус атома, нм	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
Радиус иона, нм, Э^{3+**} Э^+	0,027 —	0,0535 —	0,062 —	0,080 0,130	0,089 0,144

Первый потенциал ионизации, В	8,2981	5,9858	5,998	5,7864	6,1080
Сродство к электрону, эВ	0,30	0,2	0,39	0,2	0,32
Электроотрицательность	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Степени окисления элемента в соединениях***	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3

* Радиоактивный изотоп.

** Здесь и далее в гл. 14 Э=В, Al, Ga, In, Tl.

*** Наиболее характерные степени окисления выделены.

14.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

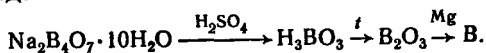
Основные физико-химические свойства

Элемент	В	Al	Ga	In	Tl
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Неметалл, твердый (ромбоэдрическая)	Металл (кубическая гранецентрированная)	Металл (ромбическая)	Металл (тетрагональная)	Металл (гексагональная)
Цвет кристаллический	Серый	Серебристый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
аморфный	Темный	—	—	—	—
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления $t_{пл}$, °С	2300	660	29,78	156,17	303,5

Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °С	3658	2467	2403	2080	1457
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мКом·м	10^7	0,029	0,420	0,085	0,20
Относительная электропроводность* (Hg—1)	—	33,3	2,3	11,4	4,8
Стандартная энтальпия атомизации элементов $\Delta H_{\text{эл}}$, кДж/моль	549,3	324,9	270,6	242,8	180,0
Стандартная энтропия $S_{\text{эл}}$, Дж/(моль·К)	5,87	28,3	41,1	57,86	64,47
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	1026	937	399	239	130
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$ $\text{Э}^+ + e^- = \text{Э}$	— —	-1,622 —	-0,529 —	-0,343 -0,126	0,71 -0,336

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. В — из природного сырья в несколько стадий:

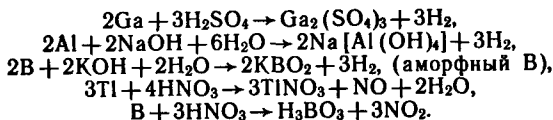
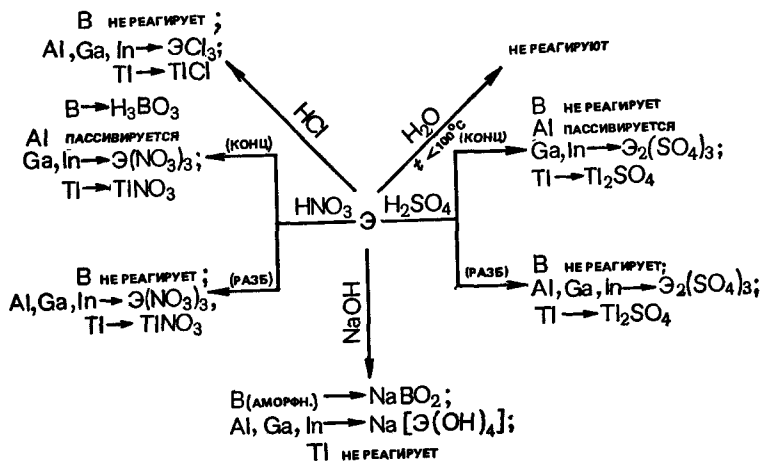


природные бораты

Al — электролиз глинозема (Al_2O_3) в расплавленном криолите $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$.

Соединения Ga извлекаются из природных бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, индия — из сернистых руд Zn, Pb и Cu, таллия — из пирита FeS_2 в виде растворов солей. Для

Реакции с важнейшими реагентами

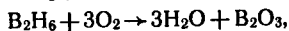


14.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

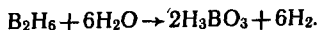
В бинарных соединениях наиболее устойчивые степени окисления для бора — 3 и +3, для Al, Ga, In +3, для Tl — +1 и +3. Многие бинарные соединения бора похожи по свойствам на аналогичные соединения кремния.

Соединения с водородом. Наиболее многочисленными и изученными водородными соединениями рассматриваемой группы элементов являются соединения бора, или бораны, состава B₂H₆ (наиболее устойчивый), B₄H₁₀, B₅H₉, B₆H₁₀ и др.

Бораны образуются при действии кислоты на борид магния MgB₂. Бораны чрезвычайно реакционноспособные вещества, реагируют с кислородом со взрывом:

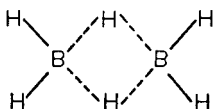


разлагаются водой:



Строение молекулы B₂H₆ принципиально отличается от строения аналогичной ей по составу молекулы C₂H₆.

В молекуле борана существует трехцентровая электроно-дефицитная связь между атомами бора через водородные мостики:

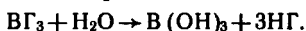


В этой молекуле мостиковые связи В—Н—В и обычные связи В—Н расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, т. е. молекула В₂Н₆ представляет собой два тетраэдра, соединенных по ребру.

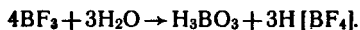
Известен гидрид алюминия, имеющий полимерное строение, — (AlH₃)_x. О гидридах Ga, In и Tl имеющиеся в литературе сведения противоречивы.

Галогениды. Все элементы рассматриваемой группы образуют соединения со всеми галогенами типа ЭГ₃. Tl со всеми галогенами образует также соединения типа TlГ.

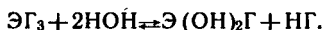
Все галогениды бора являются типичными галогенангидридами. Их физические свойства меняются довольно закономерно: ВF₃ — газ, ВСl₃ и ВВr₃ — жидкости, ВI₃ — твердое вещество. Они разлагаются водой по схеме



ВF₃ склонен к реакциям присоединения. С HF, например, он образует сильную кислоту Н[ВF₄], устойчивую только в водных растворах. С учетом этого гидролиз ВF₃ протекает по следующему суммарному уравнению:

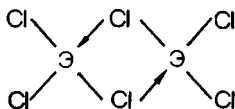


Галогениды остальных элементов являются солями. Несколько выделяются фториды, которые намного хуже растворимы в воде по сравнению с другими галогенидами и образуют комплексные соединения типа Me₃[ЭF₆], например криолит Na₃[AlF₆]. Остальные галогениды хорошо растворимы в воде, сильно гидролизуют:



В ряду AlГ₃—TlГ₃ гидролиз ослабляется.

Пары хлоридов Al, Ga, In и Tl имеют состав Э₂Сl₆ и строение



Как и фториды, другие галогениды образуют комплексы состава $Me_3[ЭГ_6]$ и $Me[ЭГ_4]$, например $K_3[InBr_6]$ и $K[AlCl_4]$.

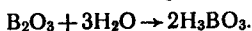
Галогениды таллия типа $TlГ_3$ обладают заметно выраженными окислительными свойствами.

Галогениды одновалентного таллия $TlГ$ — типичные соли, не подвергающиеся гидролизу в водных растворах. По растворимости они ведут себя противоположно галогенидам типа $ЭГ_3$. TlF растворим лучше по сравнению с другими галогенидами.

Оксиды. Все элементы группы IIIA образуют оксиды типа $Э_2O_3$. Кроме того, таллий образует оксид Tl_2O . Известны также оксиды и остальных элементов в более низких степенях окисления, но они практического значения не имеют.

Все оксиды — твердые вещества. B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 — белого цвета, In_2O_3 — светло-желтого, Tl_2O_3 — темно-коричневого, Tl_2O — гигроскопичный порошок черного цвета.

B_2O_3 — кислотный оксид, растворимый в воде:

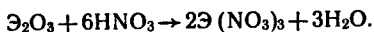


Остальные оксиды $Э_2O_3$ в воде нерастворимы. Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 имеют амфотерный характер и растворяются в щелочах:

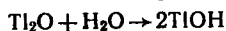


Tl_2O_3 имеет основной характер и в щелочах не растворяется.

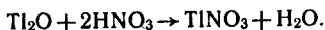
Оксиды Ga , In и Tl растворяются в кислотах с образованием солей:



Tl_2O растворяется в воде с образованием $TlOH$:

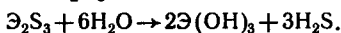


и в кислотах:



Соединения с другими элементами. Все элементы рассматриваемой группы образуют с серой соединения типа $Э_2S_3$, таллий образует соединения Tl_2S . Все сульфиды являются солями.

B_2S_3 , Al_2S_3 и Ga_2S_3 полностью разлагаются водой:

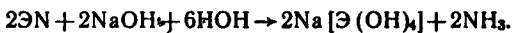


In_2S_3 и Tl_2S_3 не взаимодействуют не только с водой, но и с разбавленными кислотами.

Tl_2S — труднорастворимая в воде соль, образуется при пропускании H_2S через растворы солей трехвалентного таллия:

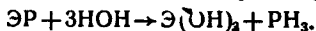


Нитриды состава ЭN известны для В, Al, Ga и In. Все они — твердые кристаллические вещества. BN при обычных условиях химически инертен, остальные разлагаются щелочами:



BN получен в двух модификациях — графитоподобной (белый графит) и алмазоподобной (боразон). Особое значение имеет алмазоподобная форма BN, которая превосходит алмаз по твердости и термостойкости.

Элементы рассматриваемой подгруппы образуют с фосфором соединения типа ЭР. Все фосфиды устойчивы при обычных условиях, обладают полупроводниковыми свойствами. AlP, GaP и InP гидролизуют:



Из карбидов наибольшее значение имеет карбид бора B_4C — близкое по твердости к алмазу, хорошо проводящее электрический ток, химически инертное соединение.

С активными металлами образует соединения только бор, например борид магния MgB_2 .

14.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Для всех элементов характерны гидроксиды типа $\text{Э}(\text{ОН})_3$, для таллия — также TlOH . Химический характер гидроксидов в ряду $\text{B}(\text{ОН})_3$ — $\text{Tl}(\text{ОН})_3$ изменяется довольно закономерно: H_3BO_3 — кислота, $\text{Al}(\text{ОН})_3$, $\text{Ga}(\text{ОН})_3$ и $\text{In}(\text{ОН})_3$ — амфотеры с усиливающимися от Al к In основными свойствами, $\text{Tl}(\text{ОН})_3$ имеет основной характер, TlOH — растворимое в воде сильное основание. Гидроксиды В, Al, Ga и In — белые вещества, $\text{Tl}(\text{ОН})_3$ — красно-коричневого, TlOH — желтого цвета соединения.

Гидроксиды Al, Ga, In и Tl получают осаждением щелочами из растворимых солей соответствующих металлов:



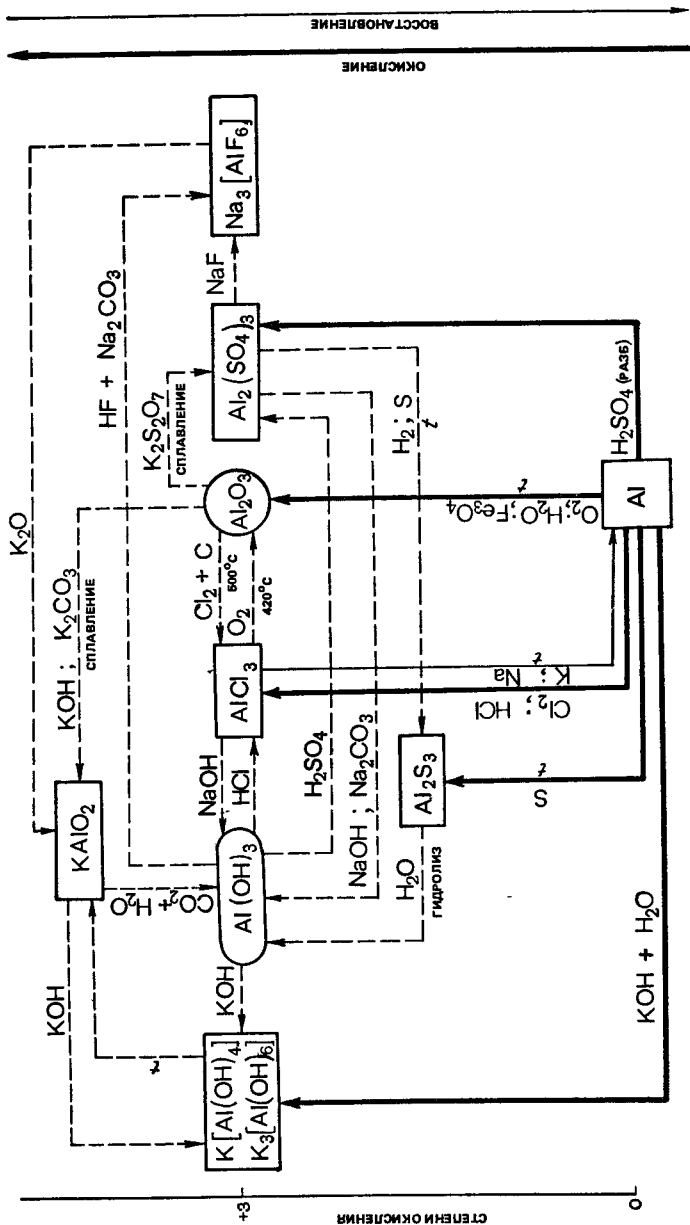
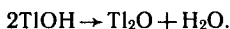


Рис. 14.1. Взаимопревращения основных соединений алюминия

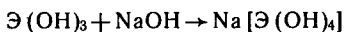
Нерастворимые в воде гидроксиды Al, Ga, In и Tl при температурах около 100 °С легко теряют воду, переходя в оксиды:



Легко обезвоживается также TlOH :



Вследствие амфотерности гидроксиды Al, Ga и In растворимы в щелочах:



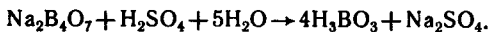
с образованием соответственно *алюминатов, галлатов и индатов*. Такие соли устойчивы, если в их состав входят катионы активных металлов, но в водных растворах они сильно гидролизваны.

Гидроксиды Al, Ga, In и Tl легко растворяются в кислотах с образованием солей катионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} . Первые три катиона бесцветны, Tl^{3+} имеет желтоватую окраску. Соли сильных кислот, в состав которых входят эти катионы, хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизваны, чем обусловлена кислая реакция их растворов. Соли слабых кислот в водных растворах гидролизуют полностью:

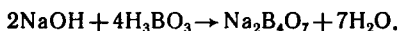


Катион Tl^+ в водном растворе не гидролизует.

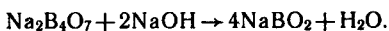
Борная кислота H_3BO_3 (ортоформа) получается либо растворением в воде B_2O_3 , либо вытеснением ее из буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ действием сильных кислот:



Борная кислота очень слабая, сравнительно малорастворима в воде. Особенность этой кислоты заключается в том, что при ее нейтрализации щелочами образуются соли не ортоформы, а различных неизвестных в свободном состоянии полиборных кислот, имеющих сложное строение, в частности тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



В избытке щелочи *тетрабораты* переходят в *метабораты*:



На рис. 14.1 показана схема взаимосвязи между основными типами соединений элементов группы IIIA на примере Al.

14.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Широкое применение находит борная кислота и особенно бора. Последняя используется в медицине как дезинфицирующее средство, а также в стекольном, керамическом и других производствах. Бор и его соединения — нитрид BN , карбид B_4C , фосфид BP — применяются как полупроводниковые, BN и B_4C — сверхтвердые материалы.

Хорошее сочетание химических, механических и технологических свойств обуславливает широкое использование алюминия в технике, главным образом в виде различного рода сплавов. Область применения сплавов алюминия — от домашней утвари до современной авиатехники.

Такие соединения галлия, как GaP , GaAs , используются в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов. Широкое применение находят легкоплавкие сплавы на основе галлия в различного рода терморегуляторах и высокотемпературных термометрах.

Индий используется как добавка к подшипниковым сплавам. Сплавы, содержащие индий, применяются в качестве припоев для соединения металлов, стекла и керамики, InP , InAs — в полупроводниковой электронике.

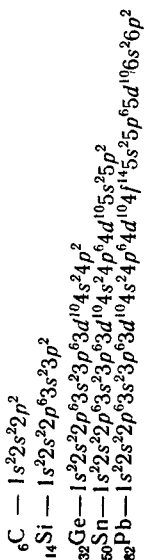
Наибольшая часть добываемого таллия применяется в электронике, электротехнике и технике, использующей инфракрасное излучение, монокристаллы TlBr и TlI — для изготовления линз и призм в приборах для обнаружения теплового излучения, и приборов ночного видения, Tl_2S — для изготовления фотоэлементов, чувствительных к инфракрасному излучению.

Бор — необходимый высшим растениям микроэлемент. Алюминий входит в состав тканей живых организмов и межклеточных растворов. Избыток алюминия в пище оказывает неблагоприятное воздействие на организмы. Соединения таллия очень ядовиты.

Глава 15. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IVA

Символ элемента	C	Si	Ge	Sn	Pb
Русское название	Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
Латинское название	Carbonium	Silicium	Germanium	Stannum	Plumbum
Год открытия	Известен с древних времен	1811	1886	Известен с древних времен	Известен с древних времен
Автор открытия	—	Ж. Л. Гей-Люссак, Л. Ж. Тернар	К. А. Винклер	—	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,14	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	В свободном состоянии — алмаз, графит; в связанном — уголь, нефть, карбонаты и т. д.	SiO ₂ (кремнезем); полевые шпаты A [AlSi ₃ O ₈], где A = Na, K, Ba	Ag ₈ Ge ₆ (аргиродит); Cu ₃ (Fe, Ge) ₄ (германит)	SnO ₂ (касситерит); Cu ₂ FeSnS ₄ (станнин)	PbS (галенит); PbSO ₄ (англезит); PbCO ₃ (церуссит)

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6

15.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер	6	14	32	50	82
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	12 (98,89) 13 (1,11)	28 (92,27) 29 (4,68) 30 (3,05)	70 (20,55) 72 (27,37) 73 (7,67) 74 (36,74) 76 (7,67)	116 (14,24) 117 (7,57) 118 (24,01) 119 (8,58) 120 (32,97) 122 (4,71) 124 (5,98)	204 (1,48) 206 (23,6) 207 (22,6) 208 (52,3)

Относительная атомная масса	12,011	28,0855	72,61	118,710	207,2
Ковалентный радиус атома, нм	0,077	0,118	0,122	0,141	0,154
Металлический радиус атома, нм	0,091	0,134	0,139	0,162	0,175
Радиус иона, нм, Z^{2+} *	—	—	0,093	0,112	0,119
Z^{4+}	0,016	0,040	0,053	0,071	0,078
Первый потенциал ионизации, В	11,2604	8,1517	7,900	7,3439	7,4168
Сродство к электрону, эВ	1,27	1,36	1,74	1,03	1,03
Электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Степени окисления элемента в соединениях**	—4, +2, +4	—4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4

* Здесь и далее в гл. 15 $Z = C, Si, Ge, Sn, Pb$.

** Наиболее характерные степени окисления выделены

15.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Основная форма существования при обычных условиях. Цифрами обозначены номера аллотропных модификаций (в скобках — тип кристаллической решетки)	Неметалл с атомной кристаллической решеткой 1. Графит (гексагональная) 2. Алмаз (кубическая) 3. Карбин (гексагональная)**	Неметалл с атомной кристаллической решеткой (кубическая типа алмаза)	Элемент с атомной кристаллической решеткой (кубическая типа алмаза)	Металл 1. α -Модификация (кубическая типа алмаза). 2. β -Модификация (тетрагональная) (выше 14°C)	Металл (кубическая гранцентрированная)
Цвет	1. Темно-серый 2. Бесцветный 3. Черный порошок	Серебристо-серый с металлическим блеском	Серовато-белый	1. Серый 2. Серебристо-белый	Синевато-серый
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	1. 2,265 2. 3,515	2,328	5,323	1. 5,846 2. 7,295	11,336
Температура плавления $t_{пл}$, °C	3547	1410	937	231,9	327,4
Температура кипения $t_{кип}$, °C	4827 (суб.)	2355	2830	2270	1740
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	1. 13,1 2. $2 \cdot 10^{22}$	$2,3 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	2. 0,135	0,24

Относительная электропроводность* (Hg-1)	1. 7,4 · 10 ⁻²	—	—	2. 7,2	4,0
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	715,6	468,9	383,1	301,4	196,1
Стандартная энтропия S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	1. 5,74 2. 2,36	18,95	31,09	1. 44,1 2. 51,46	64,81
Удельная теплоемкость c _p ⁰ , Дж/(кг·К)	1. 710 2. 509	714	323	1. 222, [~] 2. 217	127,6
Стандартный электродный потенциал E ⁰ , В, процессов Э ⁴⁺ + 4e ⁻ ⇌ Э Э ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Э	— —	— -0,808	— -0,247	0,009 -0,136	0,80 -0,126

* Данные приведены для температуры 298 К

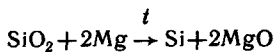
** Существует в форме двух линейных структур вида —C≡C—C≡C— (полиин, α-карбин) и —C≡C—C≡C— (полнукумулен, β-карбин)

Способы получения. Углерод в форме древесного угля известен с древнейших времен. Он может быть получен при нагревании древесины без доступа воздуха, при обугливание животных остатков, неполном сгорании органических соединений (сажа). Графит и алмаз встречаются в природе, но в последнее время в основном их получают искусственным путем: графит — из смеси кокса и каменноугольной смолы, а алмаз — при очень высоком давлении и температуре из графита.

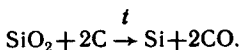
Карбин получается синтетически при каталитическом окислении ацетилена и является наиболее стабильной формой углерода, алмаз — наименее стабильная форма.

В 1990 г. из сажи, образованной при испарении графита в электрической дуге в атмосфере гелия, была выделена еще одна новая форма углерода, так называемые *фуллерены*. Это многогранники (своеобразные круглые молекулы), содержащие от 60 до 110 и более атомов углерода. Наиболее изученным является фуллерен C_{60} , состоящий, как и футбольный мяч, из 13 пятиугольников и 20 шестиугольников.

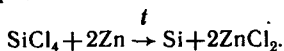
Si — восстановление из SiO_2 магнием:



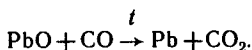
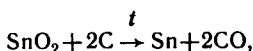
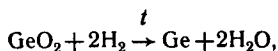
или углеродом в электрической печи:



Высокой чистоты Si получают восстановлением $SiCl_4$ цинком или водородом:



Ge, Sn и Pb — термическое восстановление их оксидных соединений с помощью H_2 , C, CO:



Химические свойства. По химическим и физическим свойствам углерод и образуемые им соединения резко отличаются от остальных элементов группы.

Будучи типичным неметаллом, углерод в форме простого вещества, а также в соединениях с кислородом,

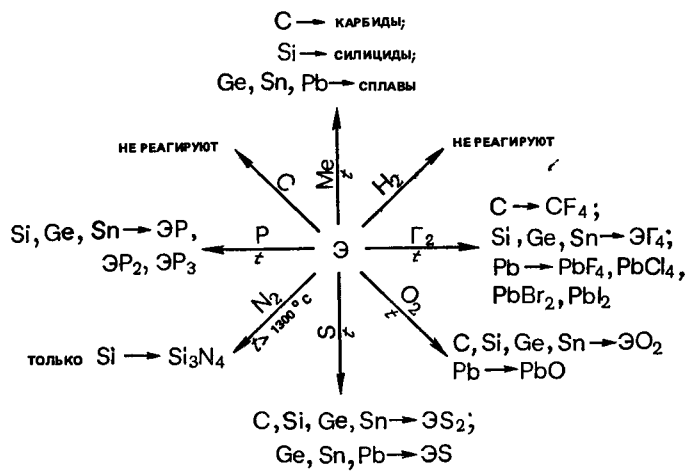
азотом и серой способен образовывать кратные связи в группировках типа >C=C< , $\text{-C}\equiv\text{C-}$, >C=O , O=C=O , $\text{-C}\equiv\text{N}$, >C=S .

Для Si и Ge соединений с подобными группировками не установлено. Sn и Pb образуют соединения, характерные для металлов.

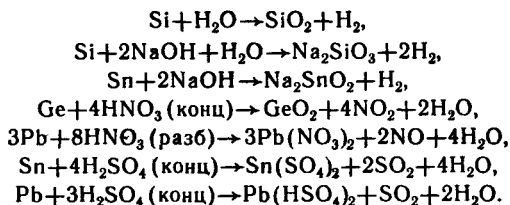
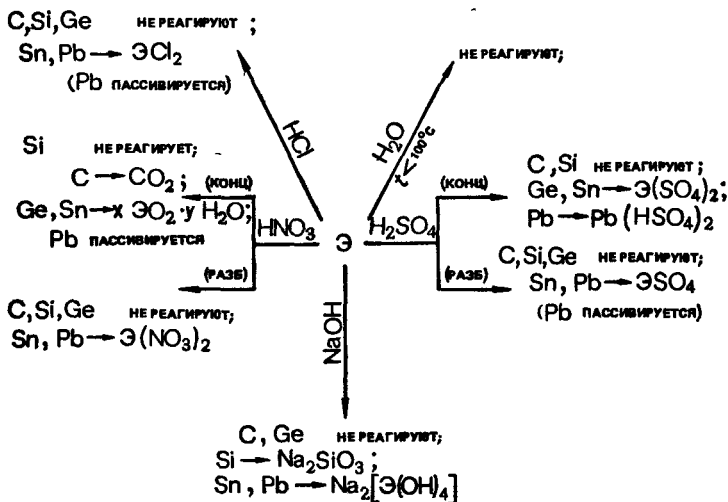
При обычных условиях все аллотропные модификации углерода весьма инертны, другие элементы группы химически достаточно активны и взаимодействуют со многими веществами, как простыми, так и сложными. При увеличении температуры химическая активность всех веществ, образованных элементами группы, резко возрастает.

В соединениях углерод и кремний проявляют степени окисления -4 , $+2$, $+4$, Ge, Sn и Pb $+2$ и $+4$. Устойчивость соединений элементов в высших степенях окисления от Si к Pb уменьшается.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами

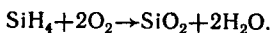


15.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

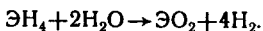
Свойства бинарных соединений элементов рассматриваемой группы от углерода к свинцу меняются довольно закономерно. Это особенно характерно для соединений без кратных связей типа $\text{Э}X_4$ (X — галогены, водород). Почти все они имеют молекулярную структуру, однако устойчивость таких соединений для углерода намного выше, чем для остальных элементов. Оксиды и сульфиды углерода резко отличаются по свойствам от аналогичных соединений остальных элементов: для первых характерна молекулярная структура, для вторых — атомная (полимерная) структура с переходом к преимущественно ионной у Sn и Pb .

Соединения с водородом. Для всех элементов рассматриваемой группы известны водородные соединения типа $\text{Э}H_4$. Это — газы, устойчивость которых при перехо-

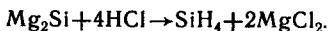
де от СН_4 к РbН_4 уменьшается, а восстановительная способность увеличивается. Метан химически инертен, остальные газы имеют высокую реакционную способность, например SiH_4 самовоспламеняется на воздухе:



Вода разлагает SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 по схеме

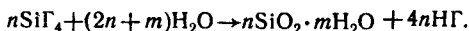


Метан содержится в природе, водородные соединения Si, Ge, Sn и Pb образуются наряду с водородом при разложении кислотами соединений или сплавов этих элементов с магнием:

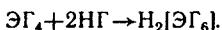


Галогениды. Углерод и кремний образуют галогениды только одного типа — ЭГ_4 со всеми галогенами, Ge, Sn и Pb — двух типов — ЭГ_4 и ЭГ_2 (кроме PbBr_4 и PbI_4).

Большинство галогенидов ЭГ_4 — жидкости либо твердые вещества с молекулярной структурой. Солеобразный характер имеют только SnF_4 и PbF_4 . Галогениды углерода отличаются химической инертностью, в то время как галогениды остальных элементов группы активно взаимодействуют с водой:

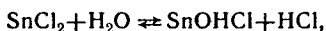


Для галогенидов, особенно фторидов типа ЭГ_4 , характерны реакции присоединения:

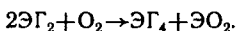


По этой причине гидролиз SiF_4 протекает более сложно и выражается уравнением $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Галогениды Ge, Sn и Pb типа ЭГ_2 относятся к солям, причем GeГ_2 гидролизует практически полностью:



PbГ_2 по отношению к гидролизу устойчив. Для SnГ_2 , и особенно для GeГ_2 , характерны восстановительные свойства. Эти соли окисляются кислородом воздуха:

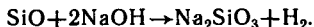


Оксиды. Для всех элементов рассматриваемой группы известны оксиды типа ЭО и ЭО_2 . Оксиды углерода CO и CO_2 — газы, все остальные — твердые, практически

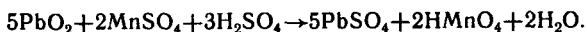
нерастворимые в воде вещества с преимущественно атомной структурой. Характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов представлен ниже:

Степени окисления элемента	Оксиды элементов группы IVA				
	CO	SiO	GeO	SnO	PbO
+2	безразличные			амфотеры с усилением	
	←			→	
	возрастание восстановительных свойств			основных свойств	
+4	слабокислотные			амфотеры с усилением	
	←			→	
				кислотных свойств	
				→	
				возрастание окислительных свойств	

Наиболее сильно восстановительные свойства проявляются у CO при высокой температуре, у SiO, GeO и SnO — в щелочной среде:



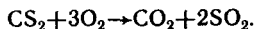
PbO₂ — сильнейший окислитель в кислой среде:



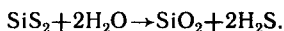
Соединения с другими элементами. C и Si образуют с менее электроотрицательными элементами соответственно карбиды и силициды. Эти соединения отличаются разнообразием типов химической связи — от ковалентной до металлической. Состав многих из них нестехиометрический.

SiC — ковалентный карбид полимерного строения. Он имеет очень высокую твердость, тугоплавкость и химическую стойкость. Подобные свойства присущи также нитриду кремния Si₃N₄.

Сульфиды известны для всех элементов рассматриваемой группы. Углерод образует только сульфид CS₂, Si, Ge и Sn — сульфиды типа ЭS и ЭS₂, а Pb — лишь PbS. CS₂ — ядовитая, нерастворимая в воде, летучая, бесцветная жидкость, легко окисляющаяся при небольшом нагревании:

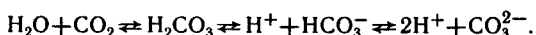


Молекулярное строение имеет также SiS. Остальные сульфиды типа ЭS солеобразны, а типа ЭS₂ имеют преимущественно атомную кристаллическую структуру. Все эти сульфиды практически нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах, исключая SiS₂, который разлагается водой:



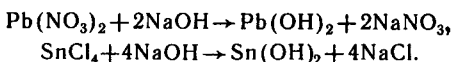
15.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Углероду соответствует гидроксид H₂CO₃ (угольная кислота). H₂CO₃ в свободном состоянии не получена. При растворении CO₂ в воде устанавливается равновесие:



Соли активных металлов угольной кислоты (карбонаты) устойчивы.

Для остальных элементов в зависимости от степени окисления состав гидроксидов можно выразить формулами Э(OH)₂ (кроме Si) и Э(OH)₄. Это твердые, плохо растворимые в воде вещества. Так как соответствующие оксиды с водой не взаимодействуют, получают такие гидроксиды косвенным путем:



Формулы гидроксидов Э(OH)₂ и Э(OH)₄ являются простейшими. В действительности осадки гидроксидов содержат переменные количества воды и их состав выражается более общими формулами ЭO·nH₂O и ЭO₂·nH₂O. Известна гексагидроксооловянная кислота состава H₂[Sn(OH)₆].

Как и у оксидов, у гидроксидов элементов в степени окисления +2 восстановительные свойства наиболее выражены в щелочной среде, у гидроксидов четырехвалентных металлов — в кислой.

Амфотерные гидроксиды типа Э(OH)₂ и Э(OH)₄ растворяются и в сильных щелочах и кислотах, образуя либо соли состава Na₂[Э(OH)₄] (*гидроксогерманиты, -станниты, -плюмбиты*) и Na₂[Э(OH)₆] (*гидроксогерманаты, -станнаты, -плюмбаты*), либо соли катионов Э²⁺ и Э⁴⁺.

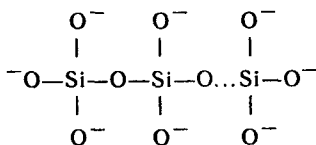
Характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов представлен ниже:

Степени окисления элемента

Гидроксиды элементов группы IVA

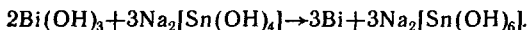
+2	$\text{Ge}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
	амфотеры с усилением основных свойств		
	→		
	возрастание восстановительных свойств		
	←		
+4	H_2CO_3	H_4SiO_4	
	слабокислотные		
	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Pb}(\text{OH})_4$
	амфотеры с усилением		
	←		
	кислотных свойств		
	→		
	возрастание окислительных свойств		

Соли кремниевой кислоты обычно представляют как производные несуществующей молекулы H_2SiO_3 , например, Na_2SiO_3 , CaSiO_3 . Такие соли содержат полимерный анион, строение которого можно представить схемой

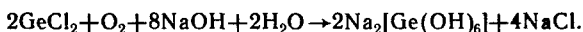


и выразить общей формулой с одновалентным катионом в виде $\text{M}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$. При больших значениях n формула запишется $\text{M}_{2n}\text{Si}_n\text{O}_{3n}$, или M_2SiO_3 .

Все соли многовалентных катионов и кислот, образуемых элементами рассматриваемой группы, малорастворимы в воде, а растворимые соли натрия и калия ввиду слабости кислотных свойств гидроксидов сильно гидролизуются. Гидроксогерманиты и гидроксостанниты являются очень сильными восстановителями:



Соли с катионом Э^{2+} довольно многочисленны, большинство из них растворимы в воде, в ряду Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} гидролизуеться сильно возрастает. Соли Sn^{2+} и особенно Ge^{2+} являются сильными восстановителями, их растворы окисляются даже кислородом воздуха:



Соли кислородных кислот для катионов Э^{4+} малоха-

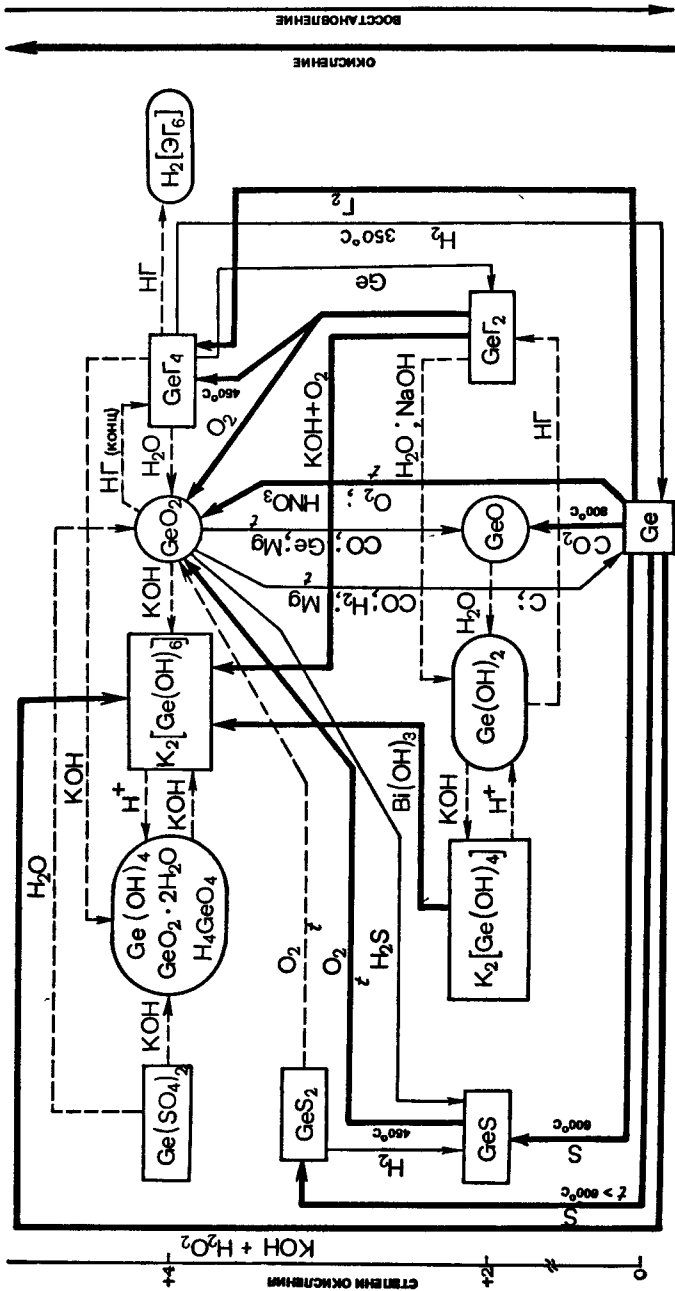
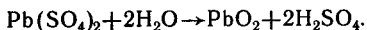


Рис. 15.1. Взаимопревращения основных соединений германия

рактерны, растворимые сильно гидролизваны:



На рис. 15.1 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений элементов группы IVA на примере Ge.

15.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Углерод наиболее широко применяется в металлургии как восстановитель в доменном процессе. В атомной энергетике и электротехнике используется графит.

Кремний находит применение в так называемых кремниевых приборах (радиоэлектроника, вычислительная техника, оптика, электротехника и т. д.).

Карбид кремния SiC по твердости уступает только алмазу, в связи с чем используется как абразивный материал, а также как полупроводниковый. Широко применяется кварцевое стекло SiO₂. Кремний входит в состав многих сплавов железа и цветных металлов.

Германий используется в качестве полупроводникового материала. На основе GeO₂ готовят специальные оптические стекла.

Олово применяется для производства различных сплавов и белой жести для консервной промышленности.

Свинец используется в свинцовых аккумуляторах, в производстве кабелей и в химической промышленности в качестве защитного покрытия, в антифрикционных и типографских сплавах, в атомной энергетике и рентгенотехнике как поглотитель излучений. Оксид свинца используется при производстве красок и хрусталя.

Углерод — главный элемент всех органических соединений, известных на земле и в космосе. Благодаря углероду возникло все богатство и разнообразие видов растений и животных. На углеродной основе построена вся жизнь в биосфере.

Кремний играет большую роль в биологическом круговороте, никакой организм не может существовать без кремния. Избыток и недостаток кремния в организме болезненно сказываются на его развитии.

Германий и олово являются биологически активными элементами, однако их физиологические и биохимические свойства изучены пока недостаточно.

Велика также биогенная роль свинца. Он входит в состав многих растений и животных (от тысячных до

миллионных долей процента). Вместе с тем соединения свинца крайне ядовиты и при длительном воздействии даже следовых количеств могут привести к тяжелым заболеваниям, так как избыточный свинец накапливается в организме.

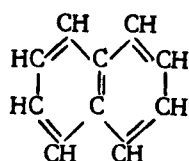
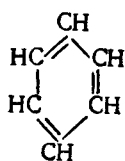
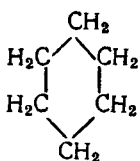
Глава 16. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические вещества представляют собой соединения углерода с другими элементами — углеводороды и их производные.

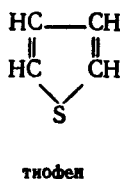
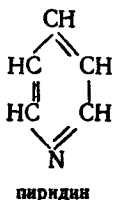
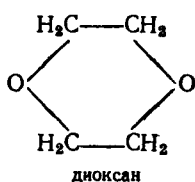
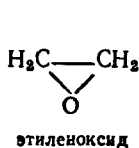
16.1. ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от строения углеродных цепей органические соединения подразделяются на ациклические и циклические. *Ациклическими* являются соединения с открытой цепью углеродных атомов. Их называют также *алифатическими* или *относящимися к жирному ряду*. *Циклические соединения* имеют в молекулах системы атомов, замкнутые в цикл.

Циклические соединения подразделяются на карбоциклические и гетероциклические. *Карбоциклические соединения* содержат в молекулах один или несколько циклов, состоящих из атомов углерода, например



Кольцевые системы *гетероциклических соединений* помимо атомов углерода содержат атомы других элементов с валентностью не меньше 2, например



Карбоциклические соединения подразделяются на алициклические (предельные и непредельные) и ароматические. Молекулы *ароматических соединений* содержат одно или несколько бензольных колец (бензол, нафталин и др.). Карбоциклические соединения, молекулы которых не содержат бензольных колец, относят к *алициклическим* (циклопропан, циклогексан и др.).

Основные классы ациклических и карбоциклических соединений — углеводороды.

В *предельных (насыщенных) углеводородах* атомы углерода соединены исключительно простыми или одинарными связями.

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды содержат одну или несколько пар углеродных атомов, соединенных кратными (двойными или тройными) связями. Такие системы образуются при отнятии атомов водорода от смежных атомов углерода в насыщенных углеводородах. Таким образом, все непредельные углеводороды находятся в связи с предельными и могут рассматриваться как их производные.

Углеводороды различных классов объединяются в так называемые *гомологические ряды*. В этих рядах каждый углеводород отличается от следующего за ним на группу CH_2 , которую называют *гомологической разностью*. Названия гомологических рядов — чаще всего производные от названий первых членов, например гомологический ряд метана, гомологический ряд этилена и т. д.

Если в углеводородах какого-либо гомологического ряда один или несколько атомов водорода заменить другими атомами или атомными группами (Cl, Br, OH, NH_2 , COOH, CHO и др.), то образуются новые гомологические ряды соединений: галогенопроизводных, спиртов, аминов, кислот, альдегидов и т. д. Они рассматриваются как производные углеводородов.

Для наименования органических соединений используются тривиальные названия, а также названия, образованные в соответствии с разными системами структурной номенклатуры.

Тривиальные названия (Т) не выражают строение вещества, а связаны с нахождением его в природе, способом или источником выделения, методом синтеза, свойствами и т. д., например

муравьиная кислота;
винный спирт;

серный эфир;
гликокол.

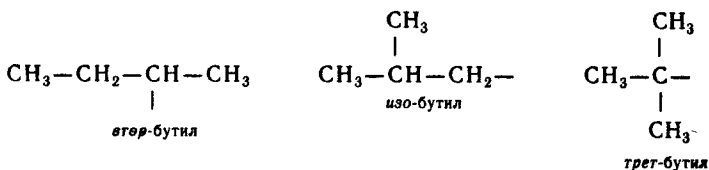
В рациональной номенклатуре (Р) за основу названия какого-либо соединения берется название одного из членов гомологического ряда и соединение рассматривается как результат замещения атомов водорода в молекуле этого члена углеводородными радикалами. Например, некоторые ацетиленовые углеводороды — гомологи ацетилена ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) носят названия:

метилацетилен $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$;
 этилацетилен $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$;
 метилэтилацетилен $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

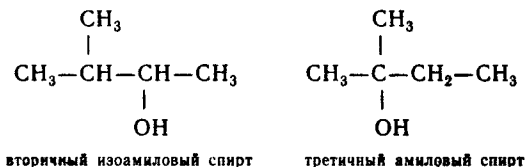
Основными составляющими названий органических веществ являются названия углеводородных радикалов и функциональных групп.

Среди углеводородных радикалов различают одновалентные остатки алканов (предельных углеводородов алифатического ряда) — алкилы и остатки аренов (ароматических углеводородов) — арилы. Если алкилы имеют неразветвленную цепь углеродных атомов, их называют нормальными. Если у алкилов разветвленная цепь углеродных атомов, их называют, добавляя приставку *изо-*

В радикалах — остатках предельных углеводородов (за исключением метила) атомы углерода, имеющие свободные валентности, соединены с одним, двумя или тремя атомами углерода. В связи с этим такие радикалы называют соответственно *первичными*, *вторичными* или *третичными* и два последних обозначают с помощью приставок *втор-* и *трет-*. В случае третичных радикалов приставку *изо-* не ставят:



В рациональных названиях соединений название радикала бывает определяющим, например



Однако рациональная номенклатура пригодна для

сравнительно простых соединений. С целью упорядочения номенклатуры органических соединений были разработаны новые типы номенклатуры — *Женевская, Льежская* и, как их развитие, — *правила ИЮПАК*.

В номенклатуре ИЮПАК (И) за основу названия берется углерод-углеродная цепь, в которой находится *главная характеристическая функциональная группа*. Все остальные группы считаются в цепи заместителями и перечисляются в названии по алфавиту. Их положение в цепи обозначается цифрами (*локантами*), а число — умножающими приставками *ди-, три-, тетра-* и т. д.

(В номенклатуре ИЮПАК некоторые функциональные группы органических соединений в приставках и суффиксах обозначаются так, как указано в табл. 16.1.

Чем выше в табл. 16.1 находится группа, тем она главнее.

Нумерация углерод-углеродной цепи производится с того конца, где находится главная характеристическая группа, или большее количество радикалов, или ближе всего кратные связи. Непредельность обозначают суффиксами:

-ен- — двойная связь; -ин- — тройная связь.

Сложные боковые цепи нумеруют отдельно. Нумерация начинается с атома углерода, который соединен с главной цепью.

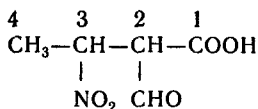
Таблица 16.1. Названия некоторых функциональных групп органических соединений

Группа		Название группы в соединении	
формула	название	в приставке	в суффиксах
—COOH	карбоксильная	карбокси-	карбоновая кислота
—(C)OOH*	»	—	-овая кислота
—SO ₃ H	сульфоная	сульфо-	сульфоная кислота
—CHO	альдегидная	формил-	карбальдегид
—(C)HO*	»	оксо-	-аль
—(C)O*	кетонная, карбо- нильная	оксо-	-он
—OH	гидроксильная	гидрокси- (окси-)	-ол
—NH ₂	аминогруппа	амино-	-амин

* В данном варианте названия атом С, взятый в скобки, считается частью углеродной цепи, а не функциональной группы.

Рассмотрим несколько примеров:

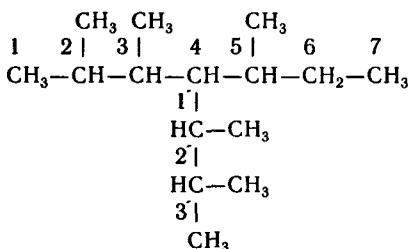
1)



3-нитро-2-формилбутановая кислота

Соединение содержит карбокси-, нитро- и альдегидную группы. Из них самая главная — карбоксигруппа, и соединение в связи с этим рассматривается (характеризуется) как кислота. Углерод-углеродная цепь нумеруется начиная с атома углерода карбоксильной группы;

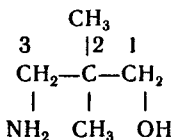
2)



2, 3, 5-триметил-4-(1', 2'-диметилпропил) гептан

Нумерация главной цепи производится с того конца, к которому ближе заместители. Боковая цепь пронумерована отдельно, ее название заключено в скобки;

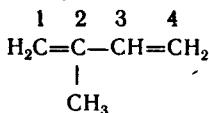
3)



3-амино-2, 2-диметилпропанол-1

Гидроксильная группа главнее аминогруппы, и потому соединение характеризуется как спирт, а не как амин. Нумерация цепи начинается с атома углерода, при котором находится гидроксильная группа;

4)

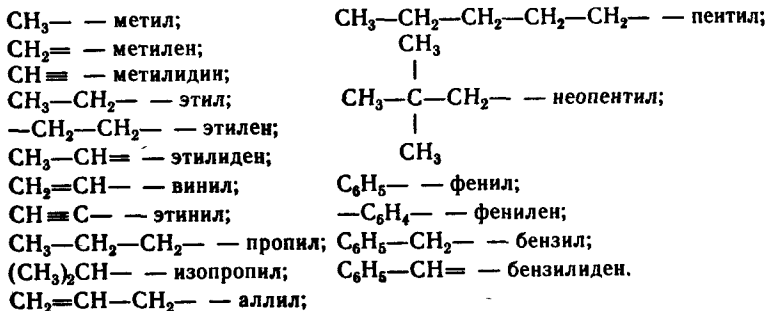


2-метилбутадиен-1, 3

Нумерация углерод-углеродной цепи производится с того конца, ближе к которому находится углеводородный радикал (метильная группа).

Среди углеводородных радикалов встречаются многовалентные, а также остатки непредельных углеводородов.

Примеры названий некоторых простейших углеводородных радикалов, приведенных по правилам ИЮПАК:



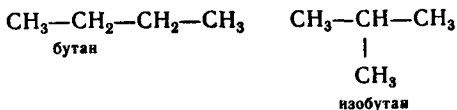
16.2. ИЗОМЕРИЯ

Явление существования веществ с одинаковым составом и молекулярной массой, но различным строением называется *изомерией*.

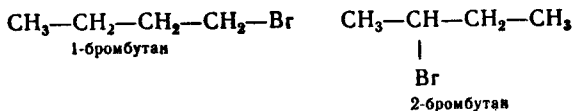
Различают структурную и пространственную изомерию.

Структурная изомерия подразделяется на следующие виды:

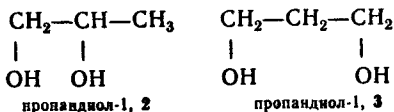
1) изомерия углеродного скелета, обусловленная различным строением углерод-углеродной цепи:



2) изомерия положения, обусловленная различным положением заместителя в углерод-углеродной цепи:

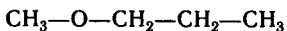


3) изомерия взаимного положения, возникающая при различном положении заместителей относительно друг друга:

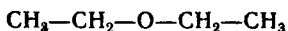


4) изомерия, обусловленная различным распределе-

нием углеродных атомов в углеводородных радикалах (*метамерия*):

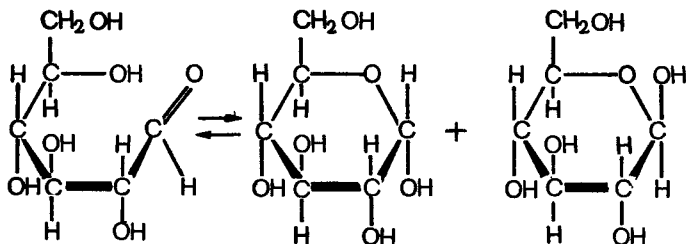


метилпропиловый эфир



диэтиловый эфир

5) динамическая изомерия (*таутомерия*) — обратимая изомеризация, например кольчато-цепная таутомерия глюкозы:



цепная форма глюкозы

циклические формы глюкозы

Пространственная изомерия подразделяется на геометрическую и оптическую, или зеркальную.

1. *Геометрическая изомерия* возникает в этиленовых соединениях, когда заместители располагаются по одну или по разные стороны относительно условной плоскости π -связи (*цис*-, *транс*-изомерия). Возможна также *цис*-, *транс*-изомерия в ряду алициклических соединений. В этом случае заместители могут располагаться по-разному относительно плоскости цикла.

2. *Оптическая, или зеркальная, изомерия* возникает, когда хотя бы один атом углерода имеет четыре разных заместителя. В этих случаях молекула становится асимметричной и может существовать в виде двух изомеров, которые относятся друг к другу как асимметричный предмет к своему зеркальному отражению (например, правая и левая рука). Такие изомеры называют *оптическими антиподами* или *энантиомерами*. Оптическая изомерия имеет большое значение для природных объектов (сахаров, аминокислот), так как в обмене веществ могут участвовать изомеры с определенным положением групп в пространстве.

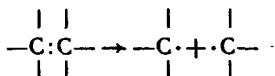
16.3. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Органические реакции можно подразделять по механизму их протекания и по конечному результату.

По механизму протекания реакции делятся в зависимости от характера реагента на два типа: 1) *ионные* и 2) *радикальные* (или гомолитические).

Реагентом считается тот участник реакции, который обладает большей энергией. Чаще всего это свободные радикалы или ионы, которые образуются в результате разрыва связей.

Ковалентные связи могут разрываться по гомолитическому или гетеролитическому типу. При этом пара электронов связи C—C может разделиться таким образом, что на каждый из двух осколков молекулы будет приходиться по одному электрону. Такой разрыв связи называется *гомолитическим*. В результате его образуются свободные радикалы:

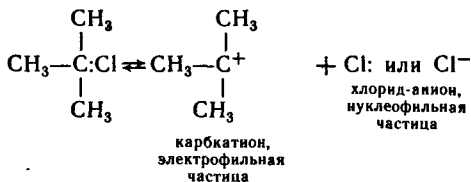


Свободный радикал (радикальный реагент) — атом или группа атомов с неспаренным электроном на внешних атомных или молекулярных орбиталях. Это могут быть атомарные водород и галогены, а также свободные радикалы $\text{CH}_3\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ и т. д. Такого типа реагенты образуются из молекул при нагревании, под действием электромагнитного излучения, катализаторов, в ходе некоторых окислительно-восстановительных реакций.

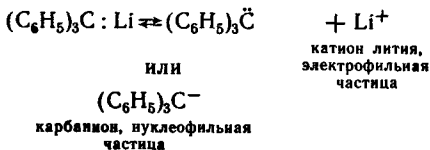
Если же в процессе разрыва связи пара электронов целиком переходит к одному осколку, то происходит *гетеролитический разрыв* связи. При этом образуются два иона:

Примеры гетеролитического разрыва:

1)



2)



Гетеролитическому разрыву связей благоприятствуют высокополярные растворители.

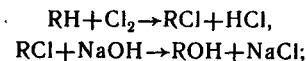
Ионные реакции по типу реагента делятся на электрофильные и нуклеофильные.

Электрофильный реагент (электрофил) — группировка, имеющая у некоторых атомов свободные орбитали или центры с пониженной электронной плотностью. Это могут быть H^+ , Cl^+ , NO_2^+ , карбокатионы, нейтральные молекулы $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и др.

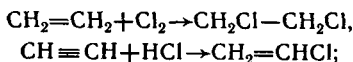
Нуклеофильный реагент (нуклеофил) — отрицательно заряженный ион или молекула с неподеленной электронной парой (не участвующей в настоящий момент в образовании связи). Примеры таких реагентов: OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , RO^- , карбанионы, нейтральные молекулы $H_2\ddot{O}$, $:NH_3$, $R-\ddot{O}-H$.

По конечному результату реакции подразделяются на следующие типы:

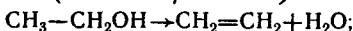
1) замещение:



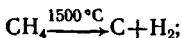
2) присоединение:



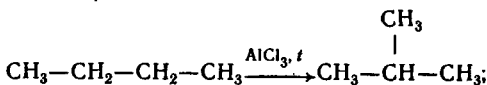
3) отщепление (элиминирование):



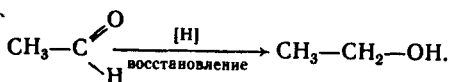
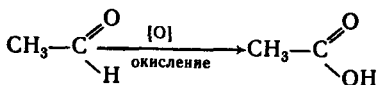
4) разложение:



5) изомеризация:



6) окисление, восстановление:



16.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Реакционную способность веществ во многом определяют *электронные эффекты* — проявление взаимного влияния атомов в молекуле.

Индуктивный эффект — смещение электронов между частями молекулы, которые различаются электроотрицательностью.

Положительный индуктивный эффект $+I$ -эффект (электронодонорные свойства) проявляют группы с низкой электроотрицательностью центральных атомов (алкильные радикалы — CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и т. д.).

Отрицательный индуктивный эффект $-I$ -эффект проявляют галогены, кислород-, серо- и азотсодержащие группы (F , Cl , Br , I , OH , OR , SH , NH_2 и т. д.), так как они более электроотрицательны, чем углерод, с которым связаны, а также группа CCl_3 .

Индуктивные эффекты обозначают прямыми стрелками.

В общем считают, что если заместитель притягивает к себе электронную пару связи слабее, чем водород, он проявляет $+I$ -эффект; если сильнее, то $-I$ -эффект.

В результате индуктивных эффектов электроны связи смещаются в сторону более электроотрицательного атома.

В ходе химических реакций группировки с положительным индуктивным эффектом способствуют образованию катионных центров, группировки же с отрицательным индуктивным эффектом способствуют образованию анионов.

Мезомерный эффект — смещение электронов в системе, содержащей π -электроны или же π -электроны и электроны неподеленных пар. Особенно сильно он проявляется при возникновении в системе заряда.

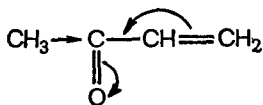
Положительный мезомерный эффект $+M$ -эффект (электронодонорные свойства) проявляют двойные углерод-углеродные связи и атомы с неподеленными электронными парами ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{S}}\text{H}$).

Отрицательный мезомерный эффект $-M$ -эффект (электроноакцепторные свойства) проявляют группировки, оттягивающие электроны из непредельной системы ($=\text{O}$, $\equiv\text{N}$, $=\text{S}$ и др.).

Мезомерные эффекты обозначаются изогнутыми стрелками.

Группировки OH, OR, NH₂, NHR, Cl, Br, I имеют +M-эффект, большой -I-эффекта, и могут быть как донорами, так и акцепторами электронов.

Пример проявления электронных эффектов в молекуле метилвинилкетона:



Электронная плотность в этой молекуле смещена в сторону кислорода карбонильной группы (-M-эффект). Донорами электронов являются метильная (+I-эффект) и винильная (+M-эффект) группы.

Зная смещения электронов в молекулах, можно предвидеть легкость и направление протекания химических реакций. Места с повышенной электронной плотностью будут атакуются электрофильными реагентами, места же с пониженной электронной плотностью будут подвергаться атаке нуклеофилами.

16.5. УГЛЕВОДОРОДЫ

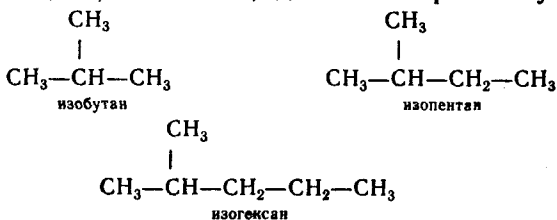
Связь и взаимные превращения углеводородов различных классов отражены на схеме (с. 240).

Алканы (насыщенные алифатические углеводороды, парафины). Общая формула C_nH_{2n+2}. В молекулах алканов атомы углерода соединены в прямые или разветвленные цепи одинарными связями.

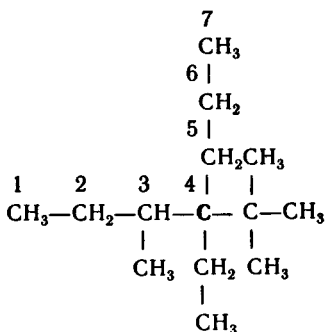
Номенклатура, изомерия. Каждый гомолог метана имеет название с суффиксом -ан. Корни слов, обозначающие названия первых членов гомологического ряда, — мет-, эт-, проп-, бут-. Названия следующих гомологов образованы от корней греческих и латинских названий числительных.

Для алканов характерна изомерия углеродного скелета.

Соединения, имеющие разветвление на конце углерод-углеродной цепи, называют, добавляя приставку **изо-**:



При наличии нескольких разветвлений цепи в основе названия лежит слово «метан» и соединение рассматривается как производное метана. Центральный атом выбирают таким, чтобы радикалы-заместители оказались менее сложными. Этому подхода требует рациональная номенклатура. Согласно правилам ИЮПАК, при составлении названия углеводорода выбирают наиболее длинную цепь и нумеруют ее с того конца, ближе к которому находится большинство радикалов-заместителей. В приведенном ниже примере центральный атом углерода («метан») выделен:



втор-бутил-трет-бутилпропилэтилметан (Р)
4-трет-бутил-3-метил-4-этилгептан (И)

Нахождение в природе. Алканы содержатся в нефтях и газах разных месторождений.

Нефть — смесь углеводородов с другими органическими веществами. По содержанию углеводородов жирного, алициклического и ароматического рядов нефти разных месторождений отличаются друг от друга.

Таблица 16.2. Максимальное содержание алканов в газах разных месторождений

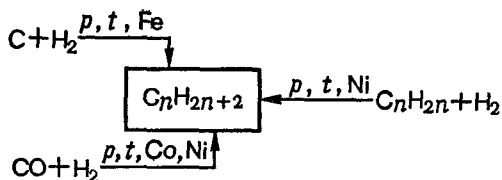
Газ	Метан, %	Этан, %	Пропан, %	Бутан, %
Болотный	100,0	—	—	—
Рудничный	99,9	следы	следы	—
Природный	98,3	4,4	1,7	0,08
Нефтяные попутные	89,7	20,0	21,5	20,4

Во встречающихся в природе газах, как правило, преобладает метан. Болотный газ представляет собой чистый метан. Основной компонент рудничного, природ-

ного и сопутствующих нефти газов — также метан (табл. 16.2).

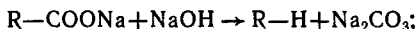
Получение. Промышленные способы: 1) — выделение из природных источников (основной). Этим способом получают в огромном количестве моторные топлива, которые являются смесями различных углеводородов;

2) синтетический — восстановление водородом (гидрогенизация) бурых углей, оксида углерода, алкенов в присутствии катализаторов (Fe, Co, Ni) при повышенных температуре и давлении:

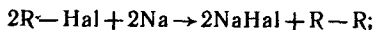


Лабораторные способы:

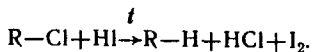
1) сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:



2) синтез Вюрца (действие металлического натрия на галогенопроизводные углеводородов):



3) восстановление действием HI спиртов, галогенопроизводных углеводородов, кислот:



Физические свойства. Углеводороды нормального строения имеют плотности и температуры кипения выше, а температуры плавления ниже, чем их изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов (табл. 16.3). Это связано с различной плотностью упаковки в жидкой и твердой фазах линейных и шарообразных молекул. Предельные углеводороды очень плохо растворяются в воде.

Тип связи, симметрия. В молекулах алканов атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 16.1). sp^3 -Гибридные орбитали расположены под углом $109^\circ 28'$ друг к другу, поэтому углы между связями C—H в метане, а также между связями C—C и C—H в его гомологах такие же.

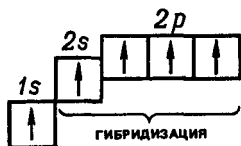
Молекула метана имеет тетраэдрическую симметрию:

Таблица 16.3. Физические свойства простейших алканов

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20} *	Показатель преломления $n_D^{20/20}$ **
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
CH_4	Метан	-182,48	-164	0,466—164	—
C_2H_6	Этан	-183,3	-88,63	0,572—188	1,03769
C_3H_8	Пропан	-189,7	-42,1	0,5853—45	—
C_4H_{10}	Бутан	-138,35	-0,5	0,5788	1,3326
C_5H_{12}	Пентан	-129,7	36,07	0,6262	1,3575
$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	Изопентан	-159,9	27,85	0,6201	1,3537
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	Неопентан	-16,55	9,50	0,61350	1,3476

* Здесь и далее в гл. 16 приводятся значения плотности вещества при 20 °С, отнесенные к плотности воды при 4 °С. Если измерение проводилось при иных температурах, то они указаны соответственно в над- и подстрочном индексах.

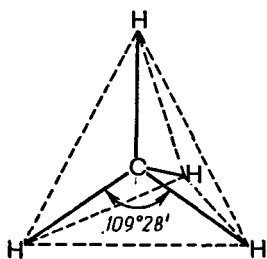
** Значения показателя преломления приведены для $t=20$ °С. При другой температуре его значение указано в надстрочном индексе.



Р и с. 16.1. Электронная структура и гибридизация атомных орбиталей углерода в алканах

если атом углерода расположить в центре правильного тетраэдра, то атомы водорода окажутся в его углах и углы между связями С—Н составят $109^{\circ}28'$ (рис. 16.2).

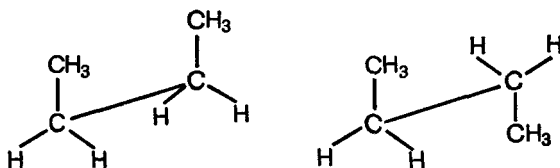
В молекулах гомологов метана возможно вращение атомных групп вокруг связей С—С за счет энергии теплового движения без изменения валентных углов. При этом молекула принимает разные формы — конформации.



Р и с. 16.2. Тетраэдрическая модель молекулы метана

Конформации могут быть заслоненными, заторможенными (рис. 16.3) и промежуточными между ними — скошенными. Энергетически более выгодна заторможенная конформация, так как в ней атомные группы в наибольшей степени удалены друг от друга и взаимное отталкивание

электронных оболочек минимально. Заслоненная же конформация наименее энергетически выгодна.



Р и с. 16.3. Конформации бутана:
а — заслоненная; б — заторможенная

Таблица 16.4. Некоторые параметры связей в алканах

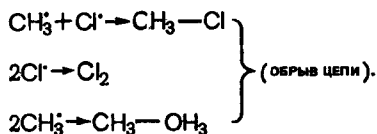
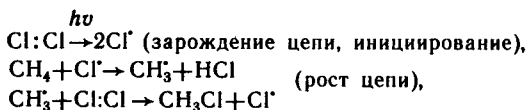
Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность, D
С—Н	0,109	415	0
С—С	0,154	348	0

В молекулах алканов связи образованы sp^3 -гибридными орбиталями углерода — σ -связи. Эти связи являются ковалентными неполярными, обладают большой энергией (табл. 16.4) и требуют для разрыва в химических реакциях высоких температур и активных реагентов (свободные радикалы).

Химические свойства. Для алканов характерны реакции радикального замещения (галогенирование, нитрование), окисления (кислород является бирадикалом), термического и термокаталитического разложения (крекинг), а также реакции дегидрирования (отщепление водорода) в присутствии катализаторов.

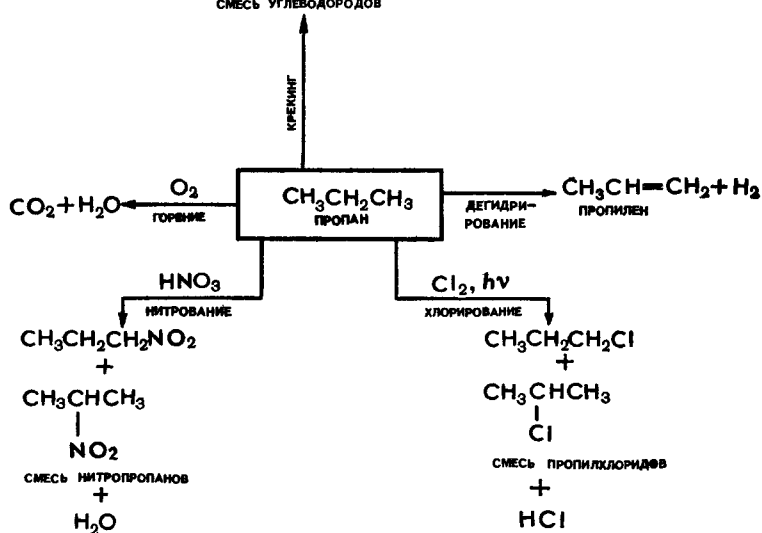
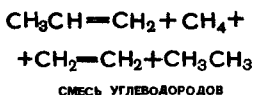
Радикальные реакции представляют собой цепь последовательных стадий: инициирование, рост цепи и обрыв цепи. На стадии инициирования возникают свободные радикалы; в процессе роста цепи образуются конечные продукты реакции и свободные радикалы. Однако такой цикл превращений не может продолжаться бесконечно, и радикалы могут превращаться в неактивные молекулы, соединяясь друг с другом, — происходит обрыв цепи и реакция прекращается.

Хлорирование метана на свету носит радикальный цепной характер:

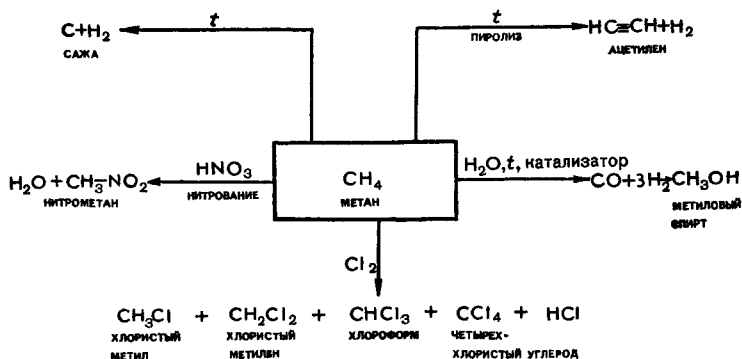


Протекающая таким образом реакция хлорирования метана может продолжаться до полного замещения атомов водорода.

Характерные реакции алканов на примере пропана:



Для метана характерны реакции, лежащие в основе процессов получения ряда промышленно важных продуктов:



Применение. Алканы — основные компоненты топлива и других продуктов, получаемых при нефтепереработке, в состав которых они входят вместе с другими

углеводородами. При фракционной перегонке нефти получают бензин (т. кип. 40—180 °С, смесь углеводородов $C_6—C_{10}$), керосин (т. кип. 180—230 °С, углеводороды $C_{11}—C_{12}$), дизельное топливо (т. кип. 230—305 °С, углеводороды $C_{13}—C_{17}$).

Остаток от отгонки — мазут перегоняют при пониженном давлении или с водяным паром. При этом выделяют смазочные масла (соляровое, веретенное, трансформаторное), вазелин, твердый парафин. Из остатка — гудрона получают асфальт, нефтяной беззольный кокс и др.

Метан CH_4 используется для получения ацетилена, синильной кислоты, хлороформа, четыреххлористого углерода, сажи (технический углерод), формальдегида.

Этан C_2H_6 — исходный материал в синтезе этилена.

Пропан C_3H_8 применяют в синтезе этилена (пиролиз) и пропилена, нитрометана, сажи. Это компонент бытового топлива.

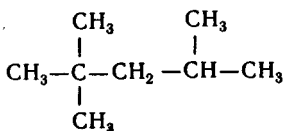
Бутаны C_4H_{10} дегидрируют в изобутилен и бутадиен-1,3.

Пентаны C_5H_{12} дегидрируют с целью получения изопрена и синтетического каучука, применяют в качестве растворителя. Кроме того, они являются ценными компонентами бензинов.

Гептан C_7H_{16} нормального строения



и 2,2,4-триметилпентан, называемый *изооктаном*,



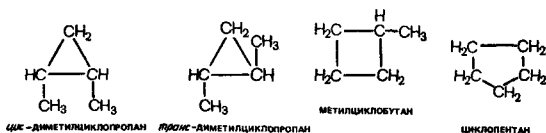
применяют в качестве стандартных веществ при определении октанового числа бензинов. Октановое число характеризует устойчивость к детонации (взрыву) топливно-воздушной смеси при ее быстром сжатии в цилиндре двигателя.

Циклоалканы (алициклические насыщенные углеводороды). Общая формула C_nH_{2n} . Циклоалканы содержат в молекулах один или несколько циклов, состоящих из атомов углерода (но не бензольных колец).

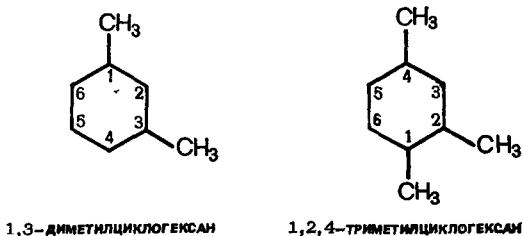
Номенклатура, изомерия. Названия алициклических насыщенных углеводородов образуют от названий алканов с неразветвленной цепью и тем же числом углеродных

атомов, добавляя приставку **цикло-**, например циклопропан, циклобутан, циклогексан.

Изомерия в ряду алициклических насыщенных углеводородов обусловлена различной величиной циклов, строением боковых цепей, их положением в цикле относительно друг друга, а также положением в пространстве (стереоизомерия). Например, *цис*- и *транс*-диметилциклопропаны изомерны метилциклобутану и циклопентану, так как имеют эмпирическую формулу C_5H_{10} :

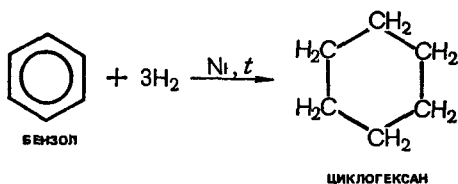


При наличии нескольких заместителей в цикле направление отсчета при нумерации положений выбирают таким, чтобы сумма цифр и номер ближайшего заместителя были наименьшими, например

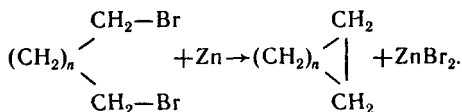


Нахождение в природе. Циклопентан, циклогексан и их производные содержатся в нефтях, откуда и выделяются для технических целей.

Получение. Среди циклоалканов наиболее важным в техническом отношении является циклогексан. **Промышленный способ** — гидрирование бензола на никелевом катализаторе:



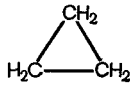
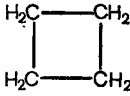
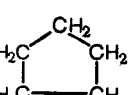
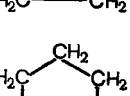
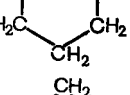
Лабораторный способ — циклизация дигалогенопроизводных:



Физические свойства. Алициклические насыщенные углеводороды имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем нециклические с тем же числом атомов углерода (табл. 16.5). Они не растворяются в воде, но растворяются в неполярных органических растворителях.

Типы связей, пространственное строение. В молекулах насыщенных циклоалканов атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, все связи углерода являются σ -связями и углы между связями С—С должны быть равны $109^\circ 28'$. В правильном же треугольнике углы

Таблица 16.5. Физические свойства циклоалканов

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$		
	Циклопропан	-127,5	-32,7	0,6769 ⁻³⁰	1,3799 ⁻⁴²
	Циклобутан	-50	-12	0,720 ⁵	1,4260
	Циклопентан	-93,9	49,3	0,7454	1,4064
	Циклогексан	6,55	80,74	0,7786	1,4266
	Циклогептан	-12	118,5	0,8098	1,4436

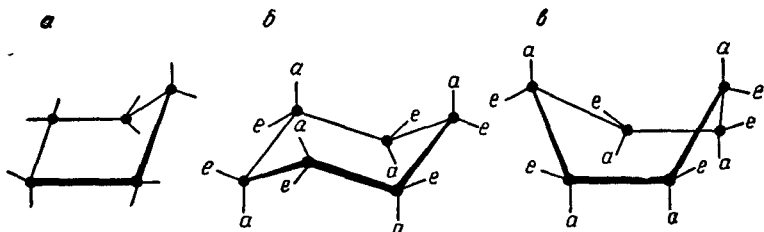
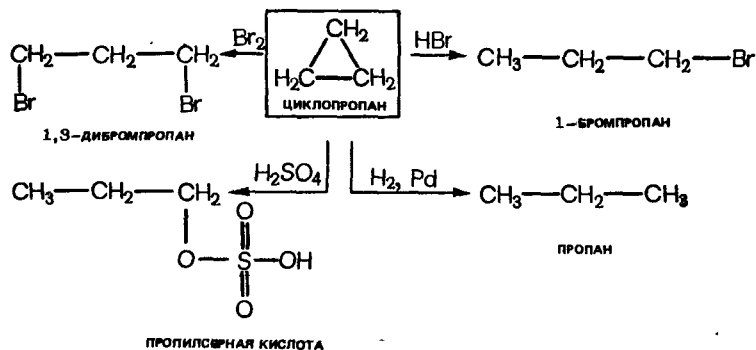


Рис. 16.4. Конформации циклоалканов:
 а — циклопентан («конверт»); б — циклогексан («кресло»); в — циклогексан («ванна», или «лодка»);
 а — аксиальные заместители, е — экваториальные заместители

между сторонами равны 60° , квадрате — 90° , правильном шестиугольнике — 120° . Чтобы сохранить валентные углы в $109^\circ 28'$ и избежать напряжения, алициклические системы (кроме циклопропана) приобретают неплоские формы (конформации). Молекула циклопентана напоминает «конверт», для циклогексана же характерны две конформации — «кресло» и «ванна» (рис. 16.4).

При этом в конформациях циклогексана возможно аксиальное и экваториальное расположение заместителей. Аксиальные заместители расположены перпендикулярно к плоскости, в которой находятся большинство атомов, образующих цикл. Экваториальные заместители находятся в этой плоскости.

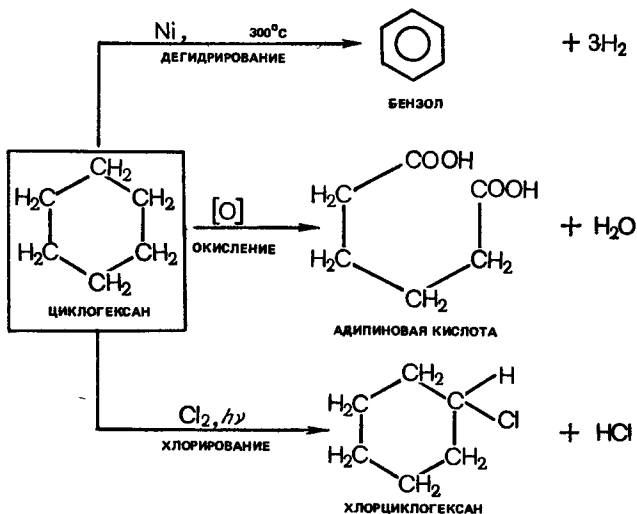
Химические свойства. Среди циклоалканов наиболее реакционноспособен циклопропан, который раскрывает цикл под действием различных реагентов:



Циклопентан, циклогексан и другие высшие алициклические насыщенные углеводороды по химическим свой-

ствам похожи на алканы. Они дегидрируются, окисляются с разрывом связи С—С, хлорируются на свету.

Характерные реакции циклогексана:



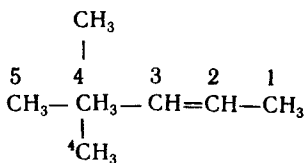
Применение. Циклопропан C_3H_6 используют в медицине (для общей анестезии взамен хлороформа).

Циклопентан C_5H_{10} и его производные наряду с производными циклогексана входят в состав моторных топлив и смазочных масел.

Циклогексан C_6H_{12} применяется в синтезе капрона.

Алкены (этиленовые углеводороды, олефины). Общая формула C_nH_{2n} . Алкены — соединения, содержащие в открытой углерод-углеродной цепи одну двойную связь.

Номенклатура, изомерия. Названия алкенов по правилам ИЮПАК получают от названий алканов с неразветвленной цепью путем замены суффикса **-ан** на **-ен**. При наличии разветвлений углерод-углеродной цепи в алкене выбирают самую длинную цепь, которая включает двойную связь, и нумеруют ее с того конца, ближе к которому находится двойная связь, например

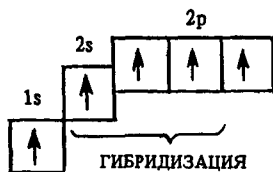


4,4-диметилпентен-2

Таблица 16.6. Физические свойства простейших алкенов

Формула	Название (И)	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
$H_2C=CH_2$	Этен	-169,15	-103,71	0,384-10	—
$CH_3-CH=CH_2$	Пропен	-185,2	-47,4	0,5193	1,3567-70
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	Бутен-1	-185,35	-6,3	0,5951	1,3962
$CH_3-CH=CH-CH_3$	Цис-бутен-2	-139,91	3,7	0,6213	1,3931-25
$CH_3-CH=CH-CH_3$	Транс-бутен-2	-105,55	0,88	0,6042	1,3841-25
$CH_3-C=CH_2$ CH_3	2-Метилпропен-1	-140,4	-6,9	0,5942	1,3926-25
$C_3H_7-CH=CH_2$	Пентен-1	-138	30,0	0,6405	1,3715

В химической литературе можно встретить тривиальные и рациональные названия алкенов. По рациональной номенклатуре соединение рассматривается как производное этилена, в котором атомы водорода замещены углеводородными радикалами: $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3\text{—}$ псевдобутилен (Т), *сим*-диметилэтилен (Р).



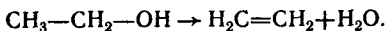
Р и с. 16.5. Электронная структура и гибридизация атомных орбиталей углерода в этилене

Изомерия определяется различным строением углерод-углеродной цепи и положением двойной связи.

Нахождение в природе. В небольших количествах алкены содержатся в нефтях некоторых месторождений (Канада).

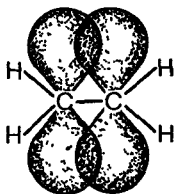
Получение. Промышленные способы синтеза алкенов основаны на реакциях дегидрирования соответствующих алканов. Наиболее важным в практическом отношении среди алкенов является этилен.

Лабораторный способ — дегидратация этилового спирта под действием серной или фосфорной кислот при нагревании:

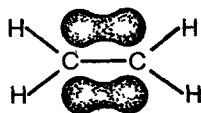


Физические свойства. Плотность и показатель преломления алкенов больше, чем алканов с тем же числом атомов углерода (табл. 16.6).

Типы связей, пространственное строение. Атомы угле-



Р и с. 16.6. Боковое перекрывание *p*-орбиталей при образовании π -связи



Р и с. 16.7. Облако π -электронов в этилене

рода в этилене находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 16.5). sp^2 -Гибридные орбитали образуют σ -связи C—C и C—H, негибридные же p -орбитали образуют π -связь путем бокового перекрывания облаков (рис. 16.6). При этом образуется суммарное облако электронов π -связи, расположенное над и под плоскостью, в которой находятся атомы углерода и водорода (рис. 16.7).

В отличие от одинарной связи, поворот атомных группировок вокруг двойной связи затруднен, что приводит к возникновению геометрической, или *цис*-, *транс*-изомерии (рис. 16.8).

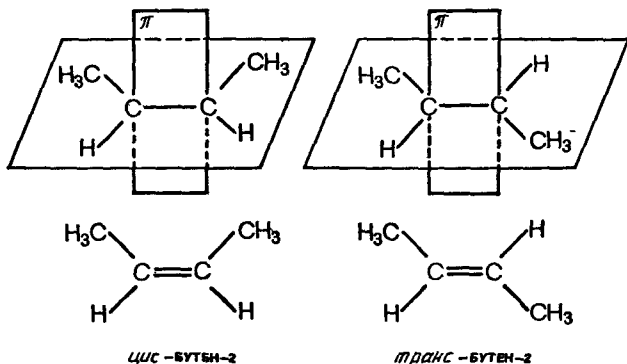


Рис. 16.8. Изомеры бутена-2

Химические свойства. Они определяются характером π -связи, которая непрочна и легко разрывается в химических реакциях. Для разрыва одинарной связи C—C необходимо затратить энергию, равную 348 кДж/моль, а для разрыва π -связи — $620 - 348 = 272$ кДж/моль (табл. 16.7).

Таблица 16.7. Параметры одинарной (C—C) и двойной (C=C) связей

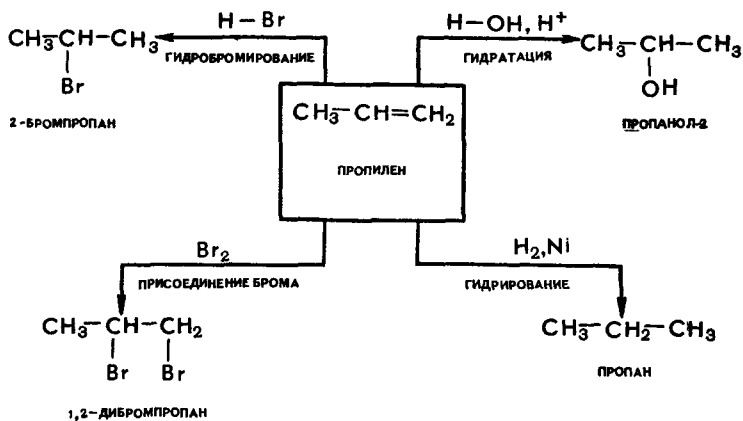
Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль
C—C	0,154	348
C=C	0,133	620

Реакция присоединения по двойной связи — наиболее

характерная реакция алкенов, которая протекает в соответствии с *правилом Марковникова*:

присоединение галогеноводородов, воды и других реагентов с подвижным атомом водорода к несимметричным алкенам происходит таким образом, что водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному (связанному с наибольшим числом атомов водорода) углеродному атому двойной связи.

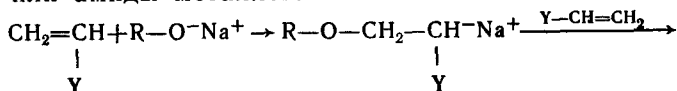
Правило справедливо при отсутствии источников свободных радикалов. В противном случае присоединение происходит наоборот. В нижеприведенной схеме реакций гидробромирование и гидратация пропилена протекают по правилу Марковникова:

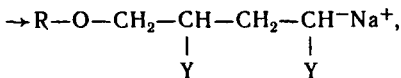


Для алкенов характерна реакция *полимеризации* — синтеза полимера путем присоединения молекул мономера к активному центру на конце цепи.

В зависимости от типа активного центра различают ионную (катионную, анионную) и радикальную полимеризацию.

При *анионной полимеризации* на конце растущей цепи имеется отрицательный заряд; инициаторы — алкоголяты или амиды металлов:

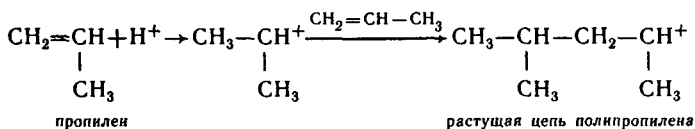




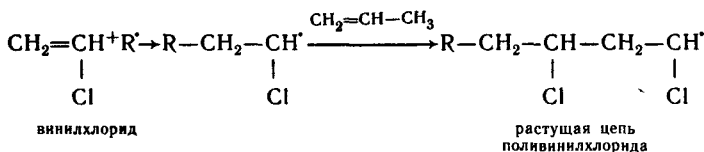
растущая цепь полимера

где Y — электрооакцепторная группа.

При *катионной полимеризации* на конце растущей цепи имеется положительный заряд, инициаторы — кислоты:



При *радикальной полимеризации* на конце растущей цепи имеется неспаренный электрон. Свободные радикалы генерируются пероксидными соединениями, кислородом:



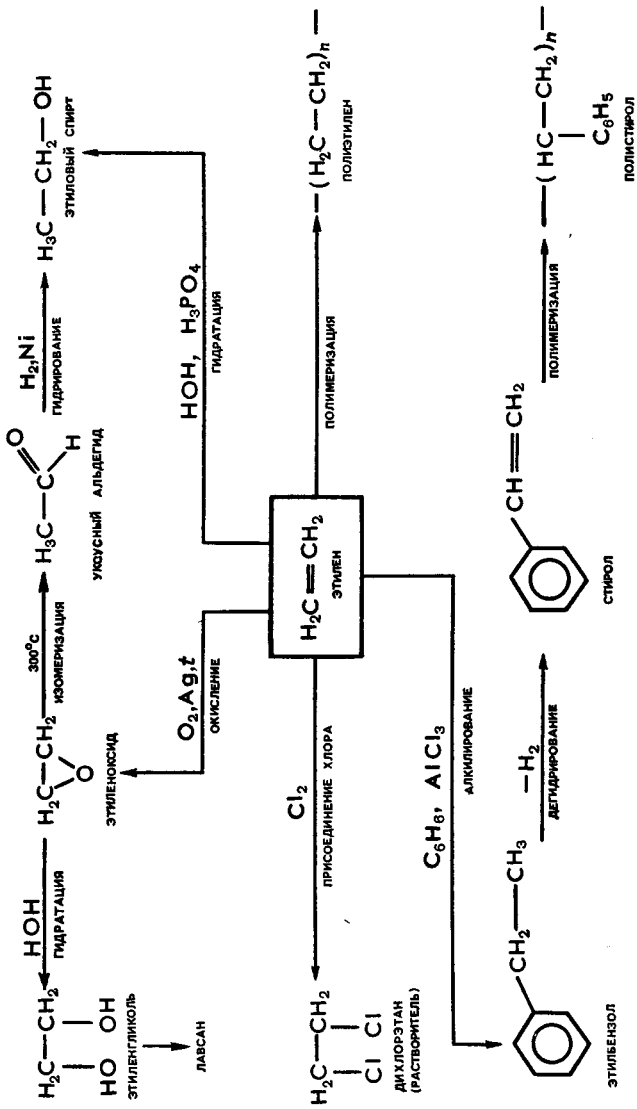
Применение важнейших алкенов и полимерных материалов на их основе. Алкены представляют собой один из важнейших источников сырья для промышленного органического синтеза. Такое использование алкенов обусловлено тем, что они получаются в огромном количестве при крекинге нефти, а также их высокой реакционной способностью.

Основным направлением промышленного использования алкенов является производство полимерных материалов.

На основе алкенов синтезируют одно-, двух- и трехатомные спирты, эфиры которых применяются как сырье для лакокрасочного производства, добавки к полимерам, ценные растворители.

Низшие алкены применяются для производства высокооктановых бензинов.

Этилен C₂H₄ используют для получения полиэтилена, сополимеров с другими мономерами, этанола, этилбензола, ацетальдегида, винилхлорида, дихлорэтана:



Пропилен C_3H_6 применяется для получения полипропилена, акрилонитрила, пропанола-2, кумола.

Бутен-1 и **бутен-2** C_4H_8 используются для синтеза бутадиена.

Пентены (амилены) C_5H_{10} находят применение в синтезе амиловых спиртов.

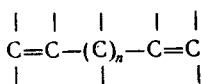
Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ высокого давления получают полимеризацией этилена при $320^\circ C$ и $120-320$ мПа; инициаторы — пероксиды или кислород. Полиэтилен низкого давления получают при $95^\circ C$, 5 мПа, катализатор — соединения титана. Полиэтилен применяют для производства тары, труб, пленки, антикоррозионных покрытий и т. д.

Полипропилен $(-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-)_n$ используется для производства волокон, емкостей, труб, деталей.

Полиизобутилен (оппанол, вистанекс) $(-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-)_n$,

поскольку является каучукоподобным, применяется для антикоррозионных гидро- и электроизоляционных покрытий.

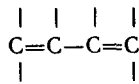
1,3-алкадиены. Общая формула C_nH_{2n-2} . Диеновые углеводороды содержат в молекуле две двойные связи, которые могут располагаться различным образом относительно друг друга:



изолированные
двойные связи



кумулярованные
двойные связи



сопряженные
или конъюгированные
двойные связи

Наибольшее практическое значение среди различных соединений имеют углеводороды с сопряженными двойными связями — 1,3-алкадиены, которые и будут здесь рассмотрены.

Номенклатура. Название диенового углеводорода по правилам ИЮПАК получают, заменяя в наименовании соответствующего насыщенного углеводорода суффикс **-ан** на **-адиен**. Углеродные атомы в цепи нумеруют так, чтобы положения двойных связей соответствовали наи-

Таблица 16.8. Физические свойства некоторых 1,3-алкадиенов

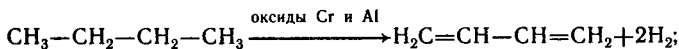
Формула	Названия		Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
	Т	И	$t_{пл}$	$t_{кип}$		
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Дивинил	Бутадиен-1,3	-108,91	-4,41	0,6211	1,4292
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	цис-Пиперилен	цис-Пентадиен-1,3	-140,82	44,07	0,6910	1,4364
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	транс-Пиперилен	транс-Пентадиен-1,3	-87,47	42,03	0,6760	1,4301
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Изопрен	2-Метилбутадиен-1,3	-145,95	34,067	0,6805	1,42194
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Метилизопрен	2,3-Диметилбутадиен-1,3	-76,0	68,78	0,7267	1,4394

меньшим возможным номерам: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бутадиен-1,3, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — гептадиен-2,4. Встречаются также тривиальные названия (изопрен, пиперилен и др.).

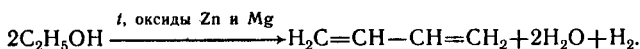
Нахождение в природе. Звенья изопрена входят в состав многих природных соединений (каучук, витамин А и т. д.).

Получение. Промышленные способы: бутадиен-1,3 —

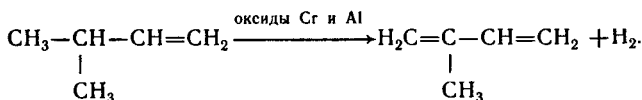
1) дегидрирование бутана:



2) способ Лебедева:



Изопрен C_5H_8 — дегидрирование изобутилена:

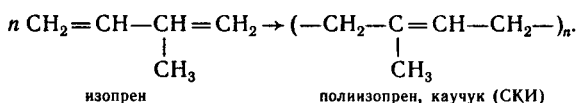
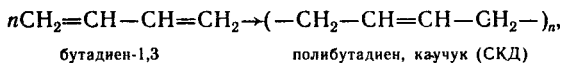


Физические свойства. Температура кипения 1,3-алкадиеновых углеводородов выше, чем алкенов и алканов с тем же числом углеродных атомов (табл. 16.8).

Типы связей, пространственное строение. Атомы углерода в 1,3-диенах находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Молекула 1,3-бутадиена плоская. Считают, что в результате перекрывания облаков негибридизованных p -электронов образуется четырехэлектронная молекулярная орбиталь. При этом двойные связи удлиняются, а одинарная связь укорачивается. Длины двойной и одинарной связи в 1,3-бутадиене соответственно равны 0,134 и 0,148 нм (по сравнению с 0,133 и 0,154 нм в алкенах и алканах).

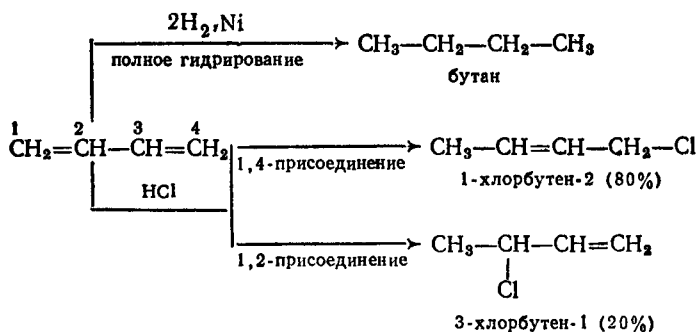
Химические свойства. Как и для алкенов, для 1,3-диенов характерны реакции полимеризации, присоединения.

Реакции полимеризации:



Реакции присоединения к 1,3-алкадиенам могут за-

трагивать обе двойные связи или одну и протекать как 1,2- и 1,4-присоединение:



Применение. 1,3-Алкадиеновые углеводороды применяют для получения синтетического каучука (СК).

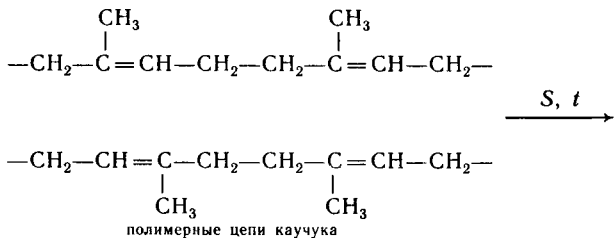
При полимеризации *изопрена* получают полимер, похожий по строению элементарного звена на природный каучук, который представляет собой *цис-полиизопрен*.

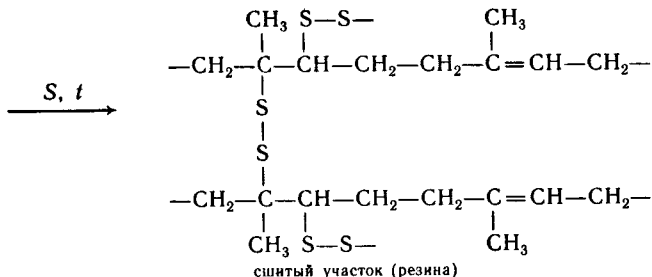
Чтобы получить каучук с определенными свойствами, часто используют реакцию *сополимеризации* — совместной полимеризации двух и более мономеров. В производстве каучуков сополимеризуют, например, *бутадиен* со *стиролом*, *акрилонитрилом* и т. д.

Бутадиенстирольный каучук (СКС) стоек к истиранию и применяется в производстве шин, бутадиенакрилонитрильный (СКН) бензостоек.

Чтобы превратить каучук в резину, его наполняют сажей, глиной и подвергают вулканизации.

Вулканизация — сшивание различных цепей полимера. Чаще всего вулканизируют каучук с целью повышения прочности, эластичности, снижения растворимости. При обработке серой в процессе вулканизации происходит сшивание дисульфидными мостиками в трехмерную сетчатую структуру различных цепей полимера за счет некоторых двойных связей:



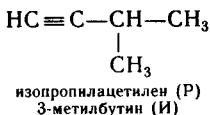
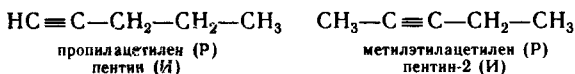


Если все двойные связи каучука будут использованы для сшивания цепей дисульфидными мостиками, каучук потеряет эластичность и превратится в эбонит — ценный изоляционный материал.

Алкины (ацетиленовые углеводороды). Общая формула C_nH_{2n-2} . Алкины — углеводороды, содержащие тройную связь $-C \equiv C-$.

Номенклатура, изомерия. При образовании названий алкинов по номенклатуре ИЮПАК в названии соответствующего предельного углеводорода суффикс **-ан** заменяют на **-ин** и указывают цифрой положение тройной связи.

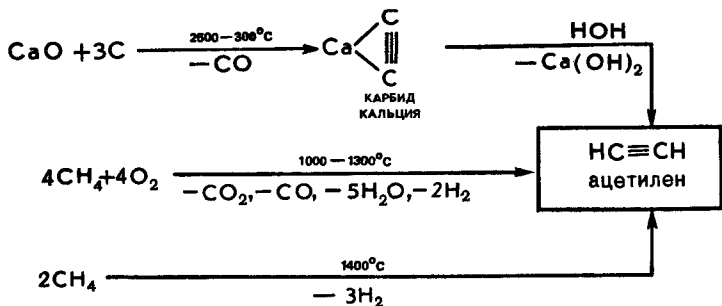
Используются также названия, образованные в соответствии с рациональной номенклатурой, и тогда соединение рассматривается как производное ацетилена:



Изомерия определяется структурой углеродного скелета и положением в нем тройной связи.

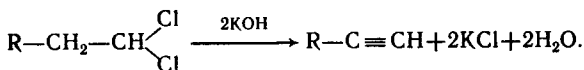
Нахождение в природе. В природе ацетиленовые углеводороды встречаются в выделениях некоторых насекомых.

Получение. Промышленные способы синтеза ацетилена:



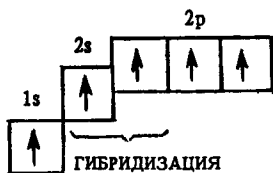
Лабораторный способ синтеза ацетилена — действие воды на карбид кальция.

Общий способ создания тройной связи в углерод-углеродной цепи — отщепление галогеноводорода от дигалогенопроизводных спиртовым раствором щелочи:



Физические свойства. Закономерности изменения температур плавления и кипения в ряду ацетиленовых углеводородов такие же, как в рядах алканов и алкенов (табл. 16.9). Температуры кипения алкинов выше, чем алкенов с тем же числом углеродных атомов.

Типы связей, пространственное строение. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (рис. 16.9). Гибридные орбитали образуют σ -связи С—С и С—Н, расположенные по прямой.

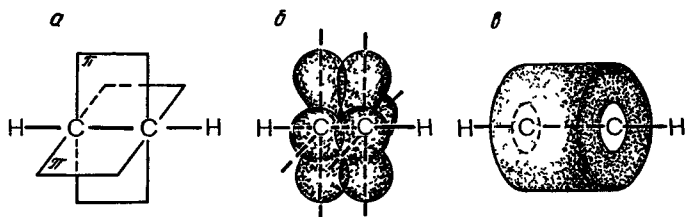


Р и с. 16.9. Электронная структура и гибридизация атомных орбиталей углерода в ацетилене

Негибридные *p*-электроны образуют две π -связи во взаимно перпендикулярных плоскостях и создают суммарное облако цилиндрической формы (рис. 16.10). Связь С—С при этом укорачивается до 0,121 нм по сравнению с этиленом (0,133 нм) и этаном (0,154 нм). Тройная связь

Таблица 16.9. Физические свойства простейших ацетиленов

Формула	Название (Р)	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
$HC \equiv CH$	Ацетилен	-80,8	-84,0	0,6181 ⁻³⁴	1,1000 ⁰
$CH_3-C \equiv CH$	Метилацетилен	-101,5	-23,2	0,7062 ⁻⁵⁰	1,3863 ⁻⁴⁰
$CH_3-C \equiv C-CH_3$	Диметилацетилен	-32,26	27	0,6510	1,3921
$CH_3-CH_2-C \equiv CH$	Этилацетилен	-125,72	8,1	0,6784 ⁰	1,3962
$CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv CH$	Пропилацетилен	-90,0	40,2	0,6901	1,3852
$CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_3$	Метилэтилацетилен	-101	56,1	0,7107	1,4039
$CH_3-CH-CH_2-CH_3$ CH ₃	Изопропилацетилен	-89,7	29,35	0,6660	1,3723



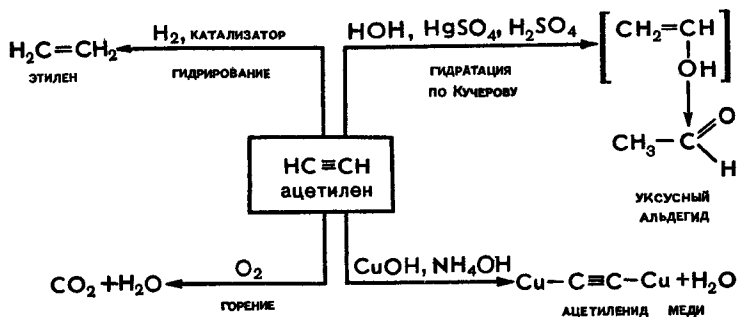
Р и с. 16 10. Образование π -связей в молекуле ацетилена:
a — взаимно перпендикулярные плоскости π связей, *b* — перекрывание p облаков, *в* — суммарное облако p -электронов

представляет собой комплекс из одной σ - и двух π -связей.

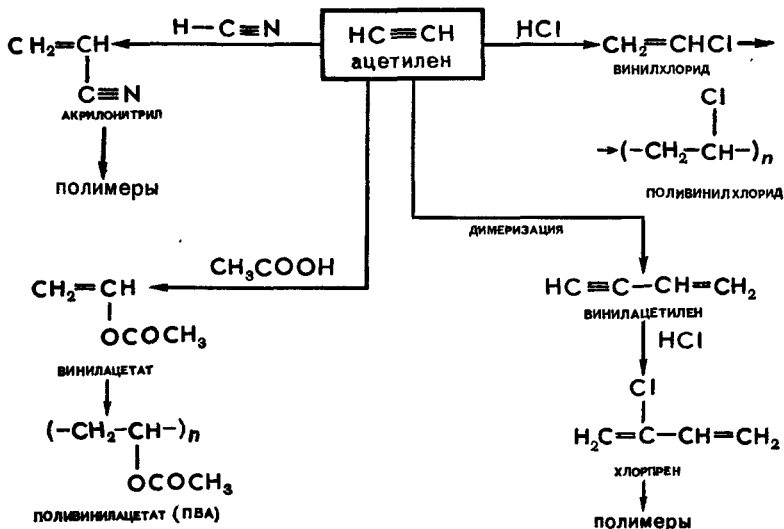
Химические свойства. Наиболее характерными для алкинов являются реакции присоединения по тройной связи. Многие из них приведены ниже, в схеме характерных реакций ацетилена и схеме синтеза промышленно важных продуктов на основе ацетилена. Среди них — реакции получения из ацетилена винилхлорида, винилацетата, акрилонитрила, хлорпрена и др.

Следует отметить, что ацетилены труднее этиленовых углеводородов окисляются и вступают в реакции присоединения. Связь $C-H$ в ацетилене более полярна, чем в этилене и этане, и водород ацетилена способен замещаться на металл. При этом образуются металлические производные — ацетилениды.

Реакции ацетилена:



Применение ацетилена. На основе ацетилена получают многие технически важные продукты и материалы:



Арены (ароматические углеводороды). Арены — класс углеводородов, содержащих в своем составе бензольные ядра.

Номенклатура, изомерия. Широко применяются тривиальные названия, которые сохраняются в правилах ИЮПАК.

Изомерия обусловлена строением боковых цепей, а также количеством и взаимным расположением заместителей.

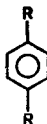
При наличии двух заместителей в бензольном кольце они могут располагаться у соседних атомов углерода, а также у атомов углерода, разделенных одним или двумя углеродными атомами:



— 1,2-положение, *орто*-положение (сокращенно *о*-положение) заместителей



— 1,3-положение, *мета*-положение (сокращенно *м*-положение) заместителей



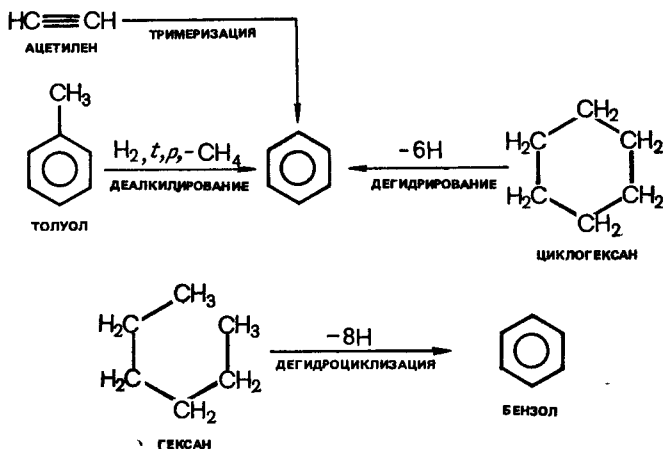
— 1,4-положение, *пара*-положение (сокращенно *п*-положение) заместителей

Нахождение в природе. Главными источниками аро-

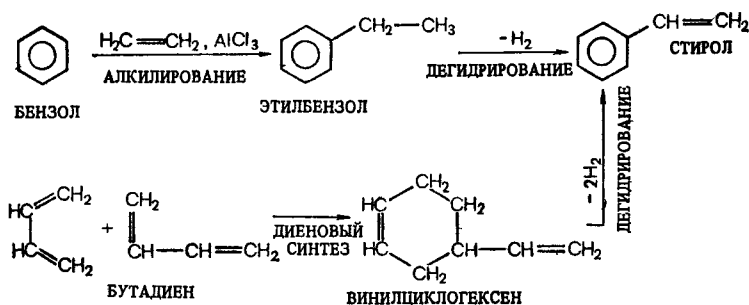
матических углеводородов являются нефть и продукты ее переработки.

Получение. Арены образуются из циклогексановых соединений путем дегидрирования, а также при дегидроциклизации алифатических углеводородов с достаточно длинными углеводородными цепями. Важными источниками аренов являются каменноугольная смола и коксовый газ — продукты коксохимического производства.

Синтез бензола:







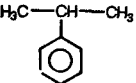

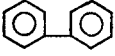



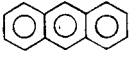
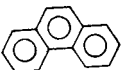
Получение стирола:



Физические свойства. Ароматические углеводороды — жидкости или твердые тела, очень плохо растворимы в воде. Они обладают характерным запахом. Физические свойства некоторых простейших аренов приведены в табл. 16.10.

Таблица 16.10. Физические свойства
ароматических углеводородов

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломле- ния n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
	Бензол	5,51	80,099	0,87901	1,50112
	Толуол	-95,01	110,62	0,86694	1,49693
	Этилбензол	-94,975	136,19	0,86702	1,49588
	o-Ксилол	-25,18	144,41	0,88020	1,50545
	m-Ксилол	-47,87	139,10	0,86417	1,49722
	p-Ксилол	13,26	138,35	0,86105	1,49582
	Кумол	-96,04	152,39	0,86179	1,49145
	Стирол	-30,63	145,2	0,9065	1,54682
	Бифенил	71	255,25	0,9893 ⁷⁵	1,5870 ⁷⁵

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
	Нафталин	80,29	218	1,0253	1,5898 ⁸⁵
	Антрацен	216,041	340	1,283 ²⁵	—
	Фенантрен	101	340	—	—

Типы связей, пространственное строение. В аренах атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные орбитали образуют σ -связи С—С и С—Н, которые расположены в плоскости кольца под углом 120° друг к другу. Негибридные орбитали располагаются под и над кольцом; путем бокового перекрывания они образуют общую орбиталь (рис. 16.11).

За счет выравнивания электронной плотности энергия системы уменьшается на $227,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Длина всех связей С—С в бензольном кольце одинакова и составляет $1,40 \text{ нм}$, т. е. эти связи длиннее двойной и короче одинарной связи.

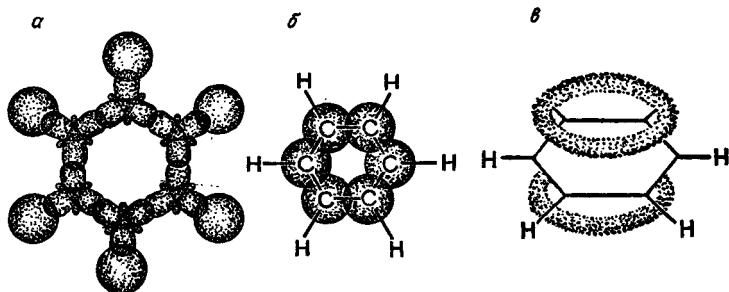
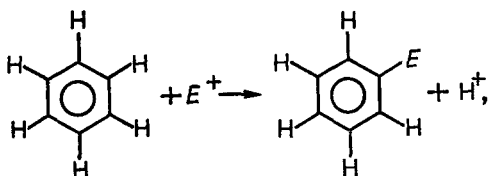


Рис. 16.11. Молекула бензола:

a — образование σ -связей; *b* — перекрывание p -орбиталей (вид сверху); *в* — шестизлектронная π -орбиталь

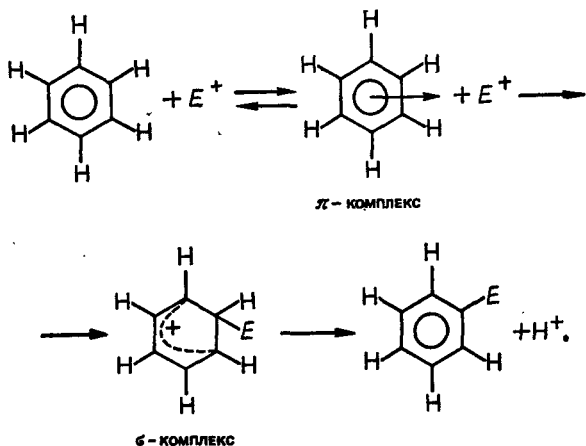
Химические свойства. Ароматические углеводороды отличаются тем, что, будучи непредельными соединениями, плохо вступают в реакции присоединения, довольно устойчивы в реакциях окисления, но легко вступают в реакции замещения водорода (электрофильное замещение).

Схема электрофильного замещения:



где E^+ электрофильный реагент ($E^+ = \text{R}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+, \text{NO}_2^+, \text{SO}_3\text{H}^+, \text{RCO}^+$ и др.).

Механизм электрофильного замещения:



π -Комплекс не имеет связи углерод-электрофил. Он образуется за счет притяжения электрофила π -системой бензольного кольца. σ -Комплекс — химическое соединение, в котором электрофил связан с тем атомом углерода кольца, который находится в состоянии sp^3 -гибридиза-

ции. Остальные атомы С остаются в состоянии sp^2 -гибридизации. Ароматическая система нарушена.

Если в бензольном кольце находится заместитель, то вступающий в кольцо электрофил может занять *орто*-, *пара*- или *мета*-положение. Место вступления электрофила определяется *правилами ориентации*.

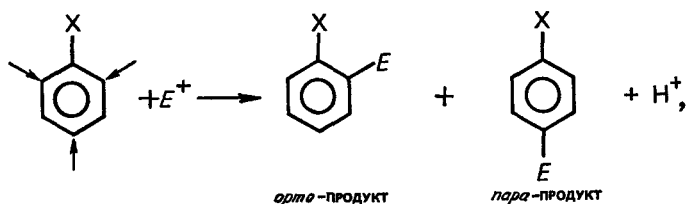
Ориентация при электрофильном замещении — связь между свойствами заместителя, уже находящегося в бензольном кольце, и местом вступления электрофила в бензольное кольцо.

Находящиеся в кольце заместители по своему направляющему действию на электрофил делятся на ориентанты I и II рода.

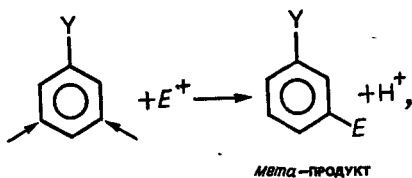
Ориентанты I рода (орто-, пара-ориентанты) — электронодонорные заместители и галогены, направляющие электрофил преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся CH_3 , C_2H_5 и другие алкилы, $-\text{O}^-$, OH , OR , NH_2 , NHR , F , Cl , Br , I .

Ориентанты II рода (мета-ориентанты) — электроноакцепторные заместители, направляющие электрофил в *мета*-положение. К ним относятся NH_3^+ , NO , NO_2 , SO_3H , COOH , COOR , COR , CHO , CCl_3 .

Места вступления электрофила в бензольное кольцо при наличии в нем ориентантов:



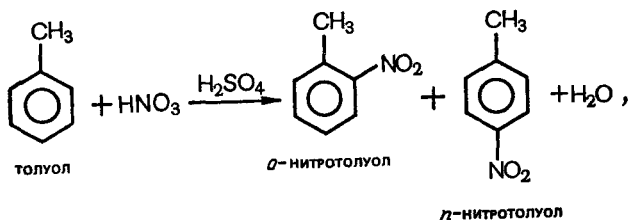
где X — ориентант I рода;

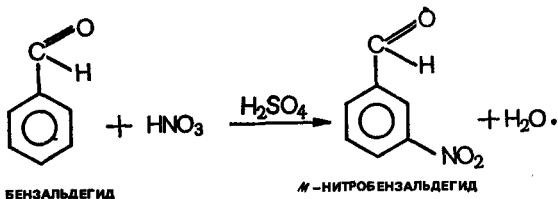


где Y — ориентант II рода.

Пример:

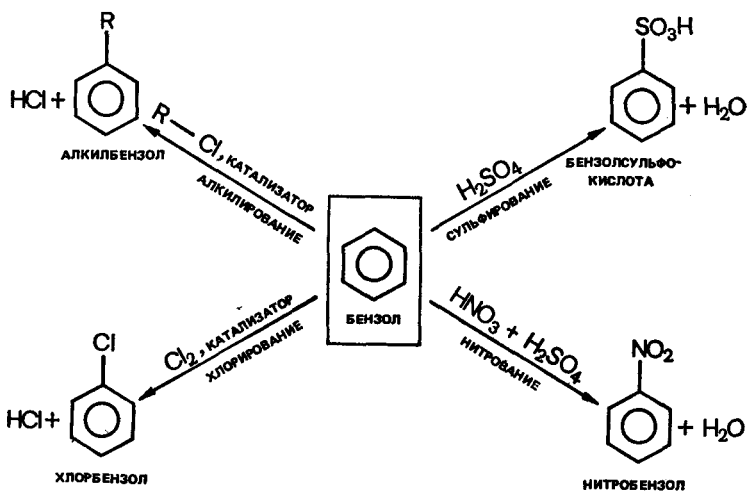
нитрование толуола и бензальдегида





Молекула толуола имеет в бензольном кольце группу CH_3 — ориентант I рода и направляет вступающую в кольцо нитрогруппу в *орто*- и *пара*-положения. В молекуле бензальдегида имеется альдегидная группа CHO — ориентант II рода, которая направляет нитрогруппу в *мета*-положение.

Реакции электрофильного замещения в бензоле:



Применение. Бензол C_6H_6 используется в синтезе красителей, лекарств, взрывчатых веществ, полимерных материалов.

Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ применяется в синтезе взрывчатых веществ (тол, или тринитротолуол), бензойной кислоты.

Этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ находит применение в синтезе стирола и на его основе полимерных материалов.

Кумол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ используется в синтезе фенола и ацетона.

Стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ применяется в синтезе полистирола и других полимерных материалов.

Нафталин — инсектицид, исходное сырье в синтезе красителей, поверхностно-активных веществ, полиэфирных (глифталевых) смол.

16.6. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Если в молекулах углеводородов один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена, такие соединения называются галогенопроизводными углеводородов.

Номенклатура, изомерия. По количеству атомов галогена различают моно-, ди-, три-, тетра- и другие галогенопроизводные.

Изомерия обусловлена различным строением углерод-углеродной цепи, положением в ней атомов галогенов, а также их взаимным расположением.

Названия галогенопроизводных по правилам ИЮПАК образуются из названий галогена и алкана неразветвленного строения. Положение галогена обозначается цифрой. Допускаются также названия, образованные из наименований радикалов и слов «-хлорид», «-бромид», «-иодид», «-фторид», например:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$ — 1-бромбутан, бутилбромид;

$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ — 2-бромбутан, *втор*-бутилбромид;

Br

$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—Br}$ — 1-бром-2-метилпропан, *изобутил*бромид;

CH₃

CH₃

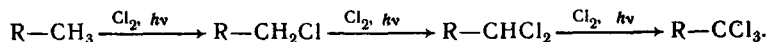
$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—Br}$ — 2-бром-2-метилпропан, *трет*-бутилбромид.

CH₃

Нахождение в природе. Галогенопроизводные углеводородов в природе встречаются как результат деятельности человека (фреоны).

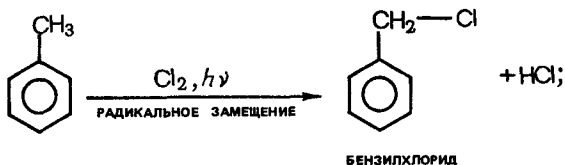
Получение. Галогенопроизводные углеводородов получают с помощью следующих способов:

1) хлорирование и бромирование углеводородов. В случае алканов реакции протекают по радикальному механизму:

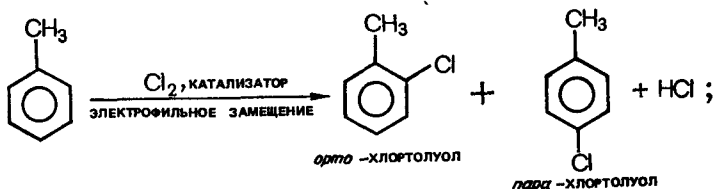


Ароматические углеводороды с боковыми цепями могут вступать в реакцию по двум направлениям:

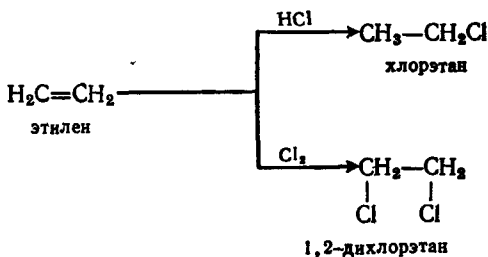
а) хлорирование в боковую цепь:



б) хлорирование в бензольное кольцо:



2) присоединение по кратным связям галогеноводородов или галогенов:



Физические свойства. Галогенозамещенные углеводороды имеют характерный запах. Многие из них обладают наркотическим действием. Температуры кипения зависят от количества атомов галогенов и их взаимного расположения (табл. 16.11). Температуры кипения и плотность галогенопроизводных возрастают с увеличением атомной массы галогена (табл. 16.12).

Химические свойства. σ -Связь углерод — галоген поляризована таким образом, что на атоме углерода возникает пониженная, а на атоме галогена повышенная электронная плотность в результате действия положительного индуктивного эффекта алкильной группы и от-

Таблица 16.11. Физические свойства некоторых хлорпроизводных углеводов

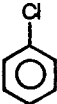
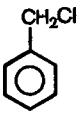
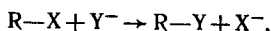
Формула	Название (И)	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
<i>Предельные</i>					
CH ₃ Cl	Хлорметан	-97,7	-24,2	0,9159	1,3389
CH ₂ Cl ₂	Дихлорметан	-95,1	40	1,3266	1,4246
CHCl ₃	Трихлорметан, хлороформ (Т)	-63,5	61,1	1,4832	1,4459
CCl ₄	Тетрахлорметан	-22,99	76,54	1,5940	1,4601
CH ₃ -CH ₂ Cl	Хлорэтан	-136,4	12,27	0,8978	1,3676
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	1,2-Дихлорэтан	-35,36	83,47	1,2351	1,4448
CH ₃ -CHCl ₂	1,1-Дихлорэтан	-96,98	57,28	1,1757	1,4164
CH ₃ -CCl ₃	1, 1, 1-Трихлорэтан	-30,41	74,1	1,3390	1,4379
<i>Непредельные</i>					
CH ₂ =CHCl	Хлорэтен, Винилхлорид (Р)	-153,8	-13,7	0,9106	1,3700
	Хлорбензол	-45,58	131,687	1,1063	1,52481
	Бензилхлорид	-39,2	179,3-179,4	1,1002 ₂₀	1,5391

Таблица 16.12. Физические свойства пропилгалогенидов

Формула пропилгалогенида	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
	$t_{пл}$	$t_{кип}$		
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -F	-159	2,5	0,7956	1,3115
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	-122,8	46,6	0,8904	1,3879
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -Br	-109,8	71,0	1,3537	1,4343
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -I	-101,3	102,4	1,7489	1,5058

рицательного индуктивного эффекта галогена. Связи углерод — галоген обладают различными дипольными моментами и прочностью. Связь С—F почти вдвое прочнее связи С—I (табл. 16.13). Это сказывается на реакционной способности галогенопроизводных. Чем прочнее связь углерода с галогеном, тем менее реакционноспособно галогенопроизводное.

Для галогенопроизводных наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения галогена под действием анионов или нуклеофильных нейтральных молекул (H_2O , H_2S , NH_3). В общем виде эти процессы можно представить следующим образом:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; Y^- (нуклеофильная частица) = SH^- , OH^- , RO^- , RCOO^- , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ и др.

При этом на основе галогенопроизводных получают соединения различных классов.

Пример получения соединений на основе хлорэтана путем нуклеофильного замещения атома хлора:

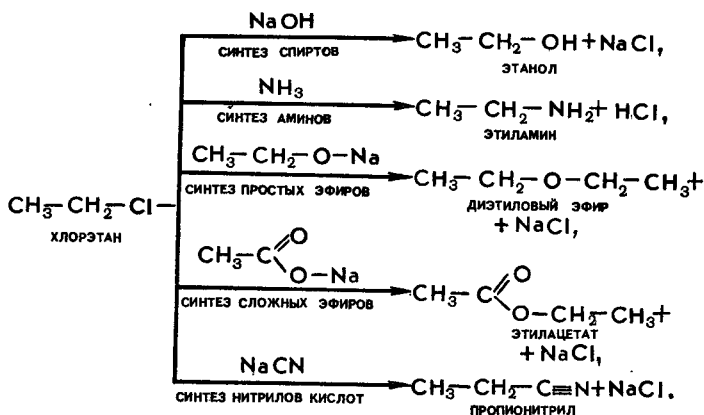


Таблица 16.13. Дипольные моменты и энергия связей углерод — галоген в алкилгалогенидах

Связь	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Дипольный момент, D	1,4	1,5	1,4	1,2
Энергия, кДж/моль	429,24	332,64	278,04	220,08

Применение. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — мономер для поливинилхлорида и сополимеров с другими мономерами.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 — фреон (хладагент).

Дихлорметан CH_2Cl_2 — растворитель.

Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ — растворитель, используется в синтезе винилхлорида.

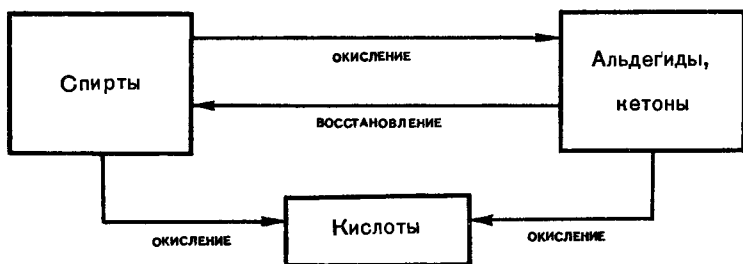
Тetraфторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ применяется в производстве фторопласта тефлона ($-\text{CF}_2-$)_n.

Тетрахлорметан CCl_4 негорюч, используется в огнетушителях, является растворителем.

Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ применяется в синтезе фенола.

16.7. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Взаимосвязь между важнейшими классами кислородсодержащих соединений отражена на схеме



Спирты. Общая формула $\text{R}-\text{OH}$. Спирты — производные углеводородов, молекулы которых содержат гидроксильные группы у насыщенных атомов углерода.

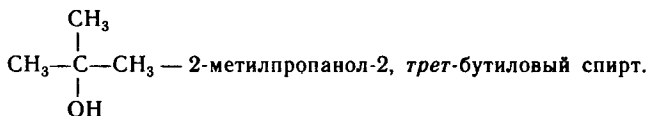
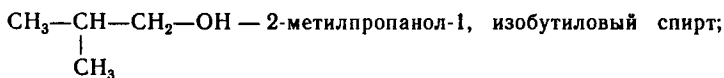
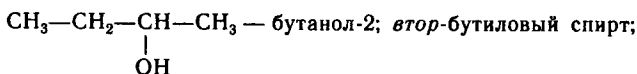
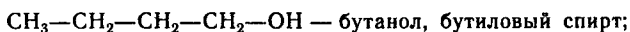
По числу гидроксильных групп спирты делятся на одно-, двух-, трехатомные и более. По положению гидроксильной группы при атоме углерода различной степени замещения спирты бывают первичные, вторичные, третичные.

Номенклатура, изомерия. Для спиртов характерна изомерия, обусловленная строением углеводородных радикалов, положением в них гидроксильных групп, их количеством и взаимным расположением.

Названия спиртов по номенклатуре ИЮПАК образуют из названий алканов, добавляя суффикс **-ол**.

Допускаются также названия, образованные из на-

званий углеводородных радикалов и слова «спирт», например изомерные бутиловые спирты:



Встречаются и тривиальные названия: древесный спирт (метанол), винный спирт (этанол), этиленгликоль (этандиол-1,2), глицерин (пропантриол-1,2,3) и др.

Нахождение в природе. Этиловый спирт содержится в перебродивших фруктовых и ягодных соках, метиловый спирт — в продуктах сухой перегонки древесины, глицерин — в природных жирах и маслах в виде эфира с различными карбоновыми кислотами.

Получение. Получение спиртов рассматривается на примере этилового спирта:

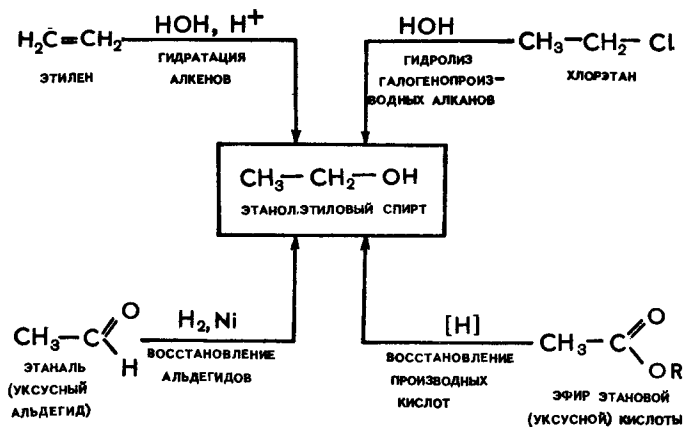


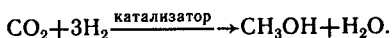
Таблица 16.14. Физические свойства некоторых предельных спиртов

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
CH_3-OH	Метанол	- 93,9	64,96	0,7914	1,3288
CH_3-CH_2-OH	Этанол	-113,3	78,5	0,7893	1,3611
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	Пропанол	-126,5	97,4	0,8035	1,3850
$CH_3-CH-CH_3$ OH	Пропанол-2	- 89,5	82,4	0,7855	1,3776
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Бутанол	- 89,53	117,726	0,80961	1,39931
$CH_3-CH_2-CH-CH_3$ OH	Бутанол-2	-114,7	98,5	0,8063	1,3978
$CH_3-CH-CH_2-OH$ CH ₃ CH ₃	2-Метилпропанол 1	-108	108,4	0,801	1,3977
CH_3-C-OH CH ₃	2-Метилпропанол-2	25,5	82,2—82,3	0,7887	1,3878
CH_2-CH_2 OH	Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	- 11,5	198	1,1088	1,4318
$CH_2-CH-CH_2$ OH	Пропантириол-1,2,3 (глицерин)	20	290	1,2613	1,4729

Гидратация алкенов и восстановление альдегидов или кетонов являются *промышленными* способами синтеза спиртов (при восстановлении кетонов образуются вторичные спирты).

Низшие спирты получают также путем сбраживания сахаристых веществ. Исходным сырьем служит крахмал, содержащийся в картофеле, ржи, пшенице. В настоящее время используется метод получения спирта из древесины. Клетчатку древесины, представляющую собой полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$, гидролизуют разбавленной серной кислотой при повышенной температуре и давлении. При этом получается раствор глюкозы, который сбраживается до этилового спирта (гидролизный спирт). В результате разложения белковых веществ дрожжевых грибков образуются побочные продукты — спирты от C_3H_7OH до $C_5H_{11}OH$, которые составляют так называемое сивушное масло (его отделяют при очистке спирта перегонкой — ректификацией).

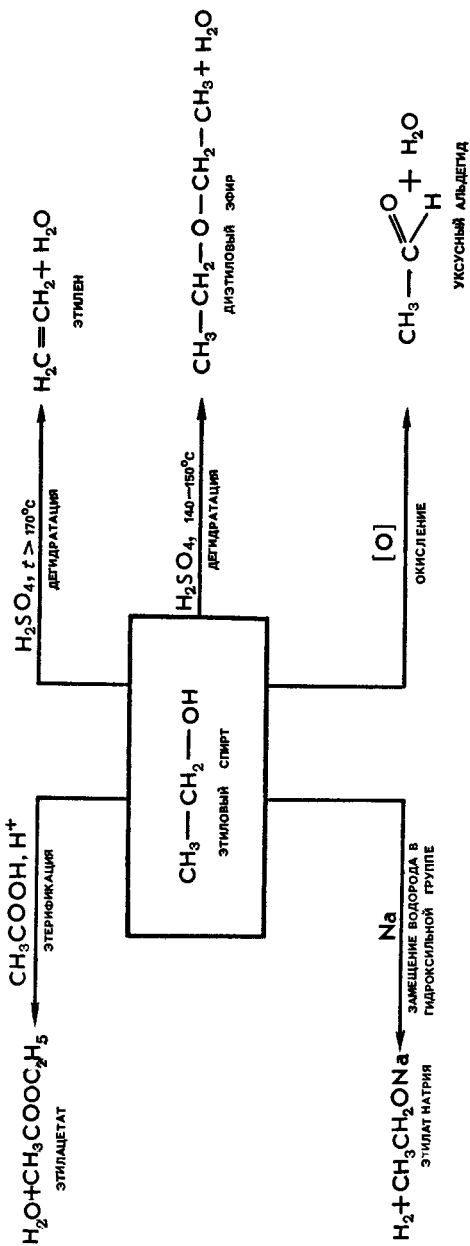
Метиловый спирт получают гидрированием диоксида углерода:



Физические свойства. Спирты — ассоциированные жидкости, т. е. молекулы их связаны между собой водородными связями. Это сказывается на температурах кипения, которые довольно высоки (табл. 16.14). Так, температура кипения пропанола $97,4^\circ C$, а бутана, который имеет почти такую же молекулярную массу, но не имеет водородных связей, $-0,5^\circ C$. Метиловый, этиловый, пропиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. Дальше в ряду спиртов растворимость сильно уменьшается.

Химические свойства. Кислотные свойства спиртов выражены очень слабо. Со щелочными и щелочноземельными металлами спирты образуют солеобразные вещества — алкоголяты. При отщеплении воды от спиртов в зависимости от их строения и условий реакций образуются простые эфиры, алкены или же смеси этих соединений. Для спиртов характерна реакция этерификации с карбоновыми кислотами, в результате которой получают сложные эфиры.

При окислении первичных и вторичных спиртов образуются альдегиды и кетоны соответственно. Эти реакции рассмотрены на примере этилового спирта:



Применение. Метиловый спирт CH_3OH ядовит, используется как растворитель в синтезе формальдегида, в производстве лавсана, органического стекла.






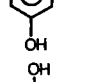
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — растворитель, исходный продукт в синтезе ацетальдегида, хлороформа и т. д.

Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ применяют в производстве лавсана, антифризов, растворителей, взрывчатых веществ, полиуретанов.

Глицерин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ находит применение в производстве глифталевых и эпоксидных смол, динамитов, полиуретанов, в парфюмерии.

Фенолы. Общая формула $\text{Ar}-\text{OH}$. Фенолы — соединения, содержащие гидроксильные группы, непосредственно соединенные с атомами углерода бензольного кольца.

Таблица 16.15. Физические свойства некоторых фенолов

Формула	Название	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$		
	Фенол	40,8	181,8	1,0576	1,5509 ²¹
	орто-Крезол	30,9	191	1,0273	1,5361
	мета-Крезол	11,5	202,2	1,0336	1,5138
	пара-Крезол	34,8	201,9	1,0178	1,5312
	Гидрохинон	169—171	285—287	1,358	—
	Флороглюцин	223	возгоняется	1,46	—

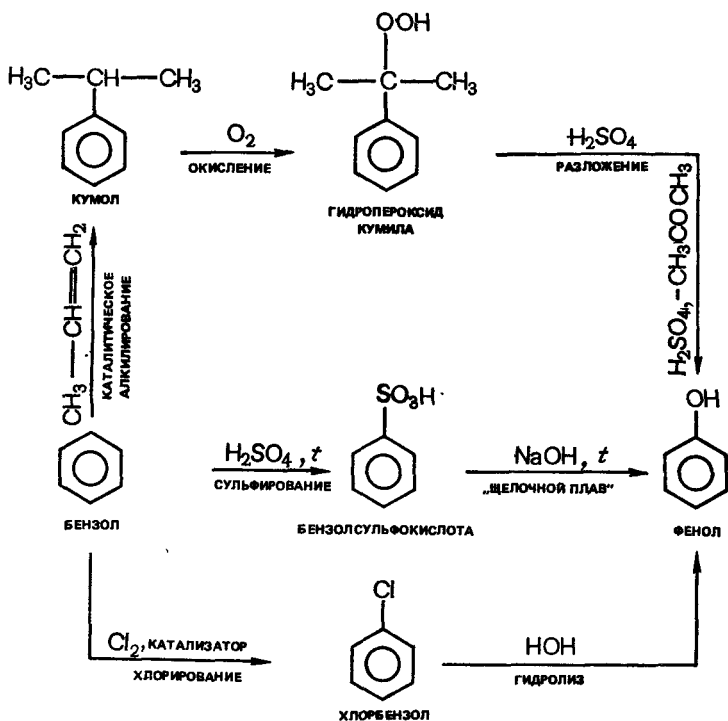
По числу гидроксильных групп фенолы, как и спирты, делятся на одно-, двух-, трехатомные и т. д.

Номенклатура, изомерия. Для фенолов широко применяются тривиальные названия, которые сохраняются в правилах ИЮПАК (табл. 16.15).

Изомерия в ряду фенолов обусловлена различным строением боковых цепей, а также взаимным расположением в бензольном кольце гидроксильных групп и других заместителей.

Нахождение в природе. В природе встречаются некоторые многоатомные фенолы в связанном с сахарами виде (гликозиды). Фенолы содержатся в каменноугольной смоле, смолах, получаемых при переработке каменноугольных сланцев, откуда их и выделяют.

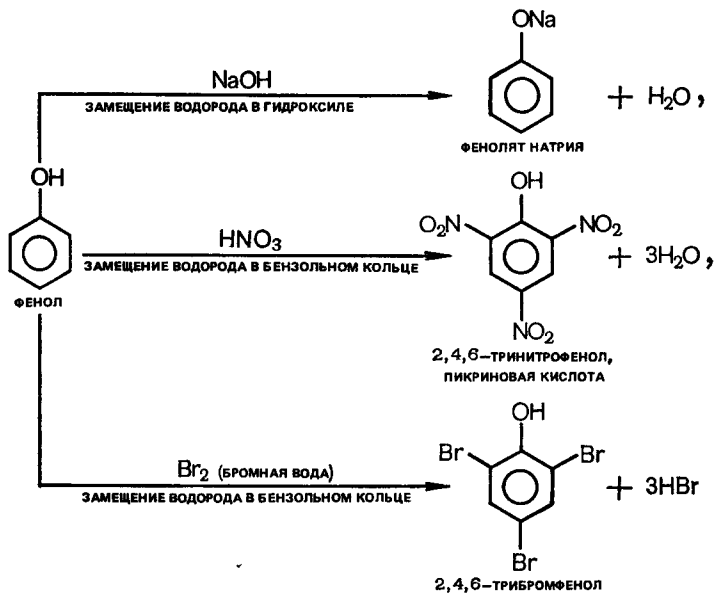
Получение. Важнейшие технические способы получения фенола основаны на превращениях бензола по схеме



Физические свойства. Фенолы — обычно кристаллические вещества с высокими температурами кипения (табл.

16.15), плохо растворимые в воде, обладающие сильными характерными запахами.

Химические свойства. Для фенолов характерны реакции с участием гидроксильной группы и бензольного кольца:



Применение. Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в огромных количествах используют в производстве фенолоформальдегидных смол. Его применяют также в производстве лекарств и как антисептик.

о-, *м*-, *п*-Крезолы $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ используют в синтезе красителей.

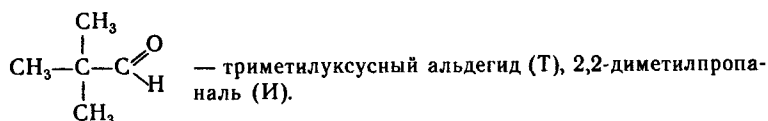
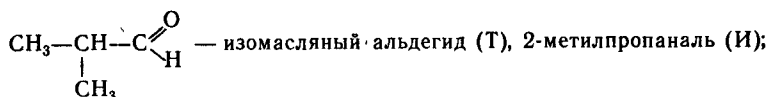
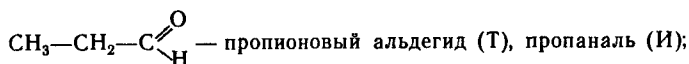
Гидрохинон *п*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ является восстановителем серебряных солей в фотографии (проявитель).

Альдегиды. Общая формула $\text{R—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$. Соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу C=O , соединенную с одним углеводородным радикалом и водородом, называются альдегидами.

Номенклатура, изомерия. Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.

Для альдегидов широко применяются тривиальные названия, которые аналогичны названиям кислот —

продуктов окисления альдегидов. Правила ИЮПАК при образовании названия альдегида рекомендуют называть алкан с тем же числом атомов углерода, что и в альдегиде, добавляя суффикс **-аль**:

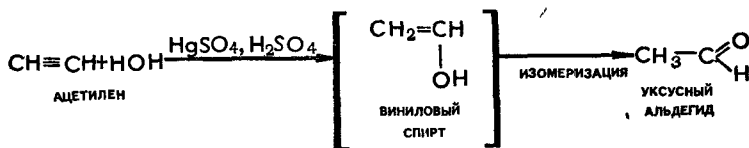


Нахождение в природе. Высшие альдегиды встречаются в душистых маслах.

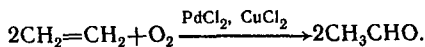
Получение. 1. Окисление первичных спиртов:



2. Старый метод синтеза ацетальдегида по реакции Кучерова:



3. Современный метод-окисление этилена кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди:



Физические свойства. Альдегиды — неассоциированные соединения, их температуры кипения значительно ниже температур кипения спиртов с тем же числом

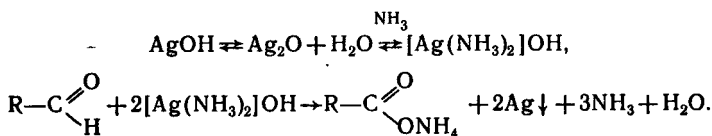
Таблица 16.16. Физические свойства альдегидов

Формула	Название альдегида	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
H—CHO	Муравьиный, формальдегид	-118	-19,3	0,815- ²⁰	—
CH ₃ —CHO	Уксусный, ацетальдегид	-121	20,8	0,7834 ¹⁸	1,3316
C ₂ H ₅ —CHO	Пропионовый	-81	48,8	0,8058	1,3636
C ₃ H ₇ —CHO	Масляный	-99	75,7	0,8040	1,3819
C ₄ H ₉ —CHO	Валериановый	-91,5	103	0,8095	1,3944
C ₅ H ₁₁ —CHO	Капроновый	-56	128	0,81392	1,4039
C ₆ H ₁₃ —CHO	Энантовый	-43,3	152,8	0,8495	1,4113
C ₆ H ₅ —CHO	Бензойный, бензальдегид	-26	179	1,0447	1,5455

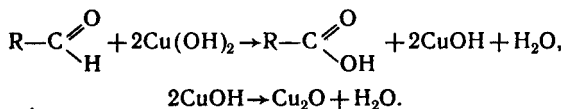
атомов углерода. Формальдегид — газ, уксусный альдегид — жидкость (табл. 16.16).

Химические свойства. Альдегиды являются реакционноспособными соединениями. Они очень легко окисляются до кислот с тем же числом атомов углерода, вступают в реакции присоединения по альдегидной группе и реакции конденсации.

Окисление альдегидной группы оксидом серебра в аммиачном растворе (реакция «серебряного зеркала»):



Окисление гидроксидом меди (II):



В результате реакции выпадает кирпично-красный осадок оксида меди (I).

Некоторые реакции присоединения по альдегидной группе:

Ацетофенон $C_6H_5COCH_3$ имеет запах черемухи, применяется в парфюмерной промышленности.

Циклогексанон $C_6H_{10}O$ — исходное сырье при производстве капрона.

Карбоновые кислоты. Общая формула $R-COOH$. Карбоновые кислоты — соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу — $COOH$.

По числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трехосновные кислоты и т. д.

Номенклатура, изомерия. Тривиальные названия кислот соответствуют названиям альдегидов. Их применение допускается в отдельных случаях. По номенклатуре ИЮПАК название кислоты производно от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода:

$H-COOH$ — метановая (И), муравьиная (Т) кислота;

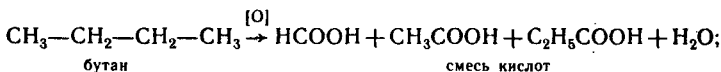
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$ — 2-метилпропановая (И), изомасляная (Т) кислота;

C_6H_5COOH — бензойная (Т, И) кислота.

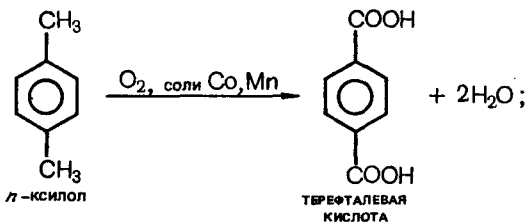
Нахождение в природе. Карбоновые кислоты (бензойная, щавелевая, лимонная, салициловая, яблочная и др.) содержатся в растениях. Остатки кислот входят в состав молекул жиров. Муравьиная кислота содержится в муравьях, крапиве, уксусная — в скисшем вине (винный уксус).

Получение. Промышленные способы:

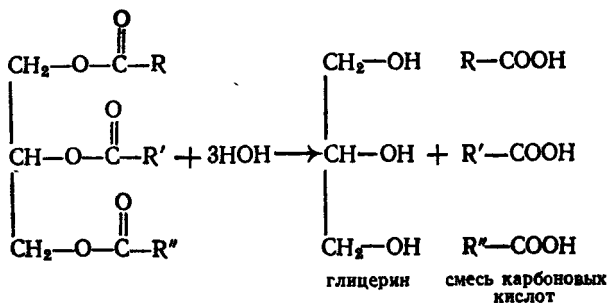
1) окисление алканов с разрывом связей $C-C$:



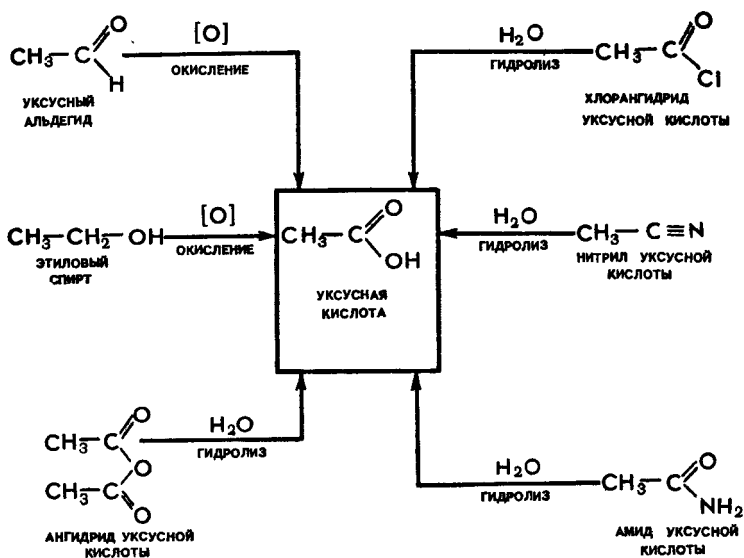
2) окисление боковых цепей ароматических углеводов:



3) гидролиз жиров:

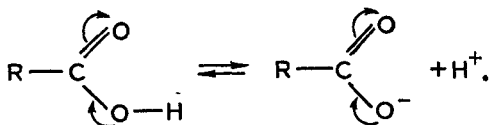


Кроме того, кислоты образуются при окислении спиртов и альдегидов, а также в процессе гидролиза производных кислот:



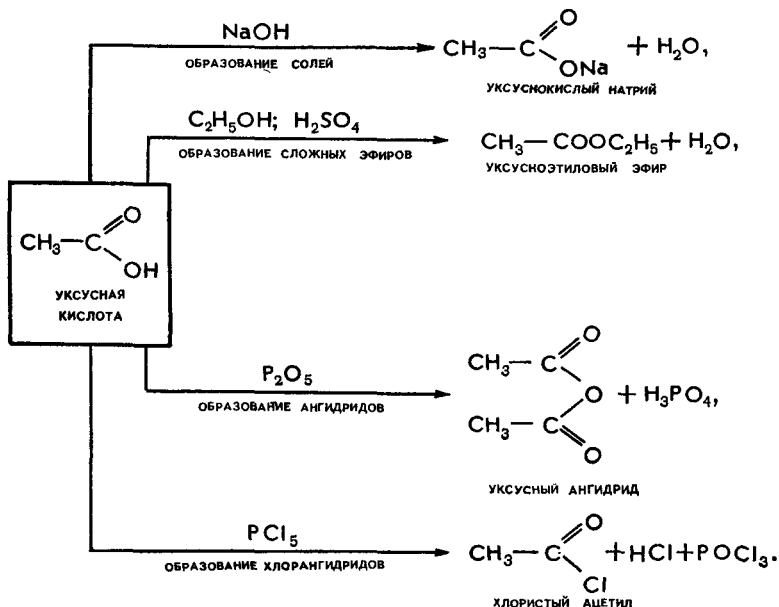
Физические свойства. Карбоновые кислоты — сильно ассоциированные жидкости за счет водородных связей, имеют высокие температуры кипения (табл. 16.18).

Химические свойства. В отличие от альдегидов и кетон, карбонильная группа в карбоксиле неактивна, но повышает кислотность гидроксильной группы, сдвигая на связи O—H электронную плотность в сторону атома кислорода. При этом протон может отщепиться — кислота диссоциирует:



Карбоновые кислоты значительно слабее минеральных.

Реакции карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты):

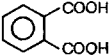
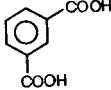
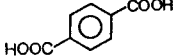


Применение. Муравьиная кислота HCOOH используется в синтезе щавелевой кислоты, в качестве протравы в текстильной промышленности, как добавка к зеленой массе при силосовании.

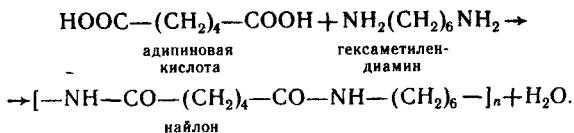
Уксусная кислота CH_3COOH применяется в производстве лаков, лекарств, пищевых эссенций, красителей, инсектицидов средств защиты растений, для консервирования пищевых продуктов.

Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ используется в производстве красителей, лекарств, инициаторов полимеризации, входит в виде эфиров в состав природных масел (гвоздика).

Таблица 16.18. Физические свойства карбоновых кислот

Формула	Название кислоты (Т)	Температура, °С		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
<i>Одноосновные</i>					
H—COOH	Муравьиная	8,4	100,7	1,220	1,3714
CH ₃ —COOH	Уксусная	16,64	117,8	1,0492	1,3715
C ₂ H ₅ —COOH	Пропионовая	—20,8	141,0	0,9930	1,3869
C ₃ H ₇ —COOH	Масляная	—5,26	163,25	0,9577	1,4158
C ₄ H ₉ —COOH	Валериановая	—33,83	186,05	0,9391	1,4085
C ₅ H ₁₁ —COOH	Капроновая	—1,5	205	0,9274	1,4163
C ₆ H ₁₃ —COOH	Энантовая	—7,5	223	0,9200	1,4236
C ₇ H ₁₅ —COOH	Каприловая	16,5	239,3	0,9088	1,4280
C ₈ H ₁₇ —COOH	Пеларгоновая	15	254	0,90552	1,43220
C ₉ H ₁₉ —COOH	Каприновая	31,5	270	0,8858 ⁴⁰	1,4288
C ₁₅ H ₃₁ —COOH	Пальмитиновая	63	390	—	—
C ₁₆ H ₃₃ —COOH	Маргариновая	62,3	227	0,8532 ⁶⁰	1,4342 ⁶⁰
C ₁₇ H ₃₅ —COOH	Стеариновая	71	232	—	—
C ₆ H ₅ —COOH	Бензойная	122,5	250,0	—	—
<i>Двухосновные</i>					
HOOC—COOH	Щавелевая	101	157	—	—
HOOCCH ₂ COOH	Малоновая	136	140	—	—
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	Янтарная	188	235	—	—
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	Глутаровая	99	302	—	—
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Адипиновая	153	205	1,360 ²⁵	—
	Фталевая	234	—	1,593	—
	Изофталевая	348	возгоняется	—	—
	Терефталевая	300	возгоняется	—	—

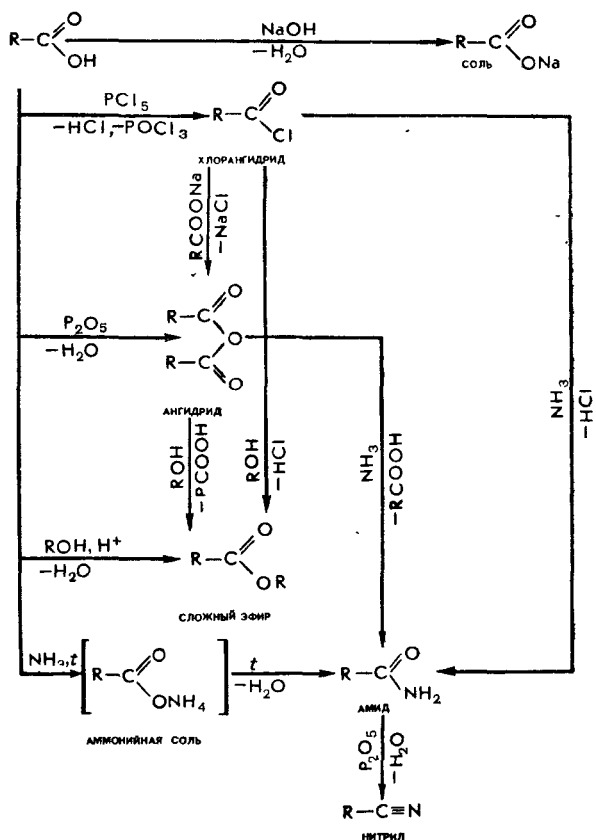
Адипиновая кислота HOOC(CH₂)₄COOH находит применение в производстве нейлона по схеме:



Фталевая кислота $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ и ее ангидрид применяются в синтезе лаков, красителей и т. д.

Терефталевая кислота $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ используется в синтезе полиэфирного материала лавсана.

Производные карбоновых кислот. Они получают из карбоновых кислот и способны к взаимопревращениям. Общие формулы производных карбоновых кислот и некоторые реакции, лежащие в основе их взаимных превращений:



Все приведенные производные карбоновых кислот при взаимодействии с растворами щелочей превращаются в соли.

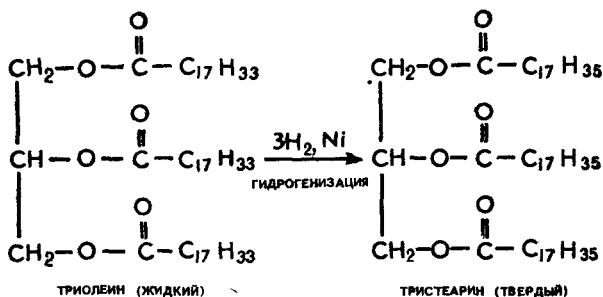
Среди производных карбоновых кислот наибольшее практическое значение имеют природные соединения — жиры и получаемые из них мыла.

Жиры — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот нормального строения, содержащих от 8 до 24 углеродных атомов. Жиры несут энергетическую функцию в организме.

Жиры бывают животные и растительные. *Животные жиры* — твердые вещества (кроме рыбьего жира) и содержат преимущественно остатки насыщенных кислот, таких как стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, миристиновая $C_{13}H_{27}COOH$. *Растительные жиры* (оливковое, льняное, хлопковое, подсолнечное масло) содержат остатки непредельных карбоновых кислот, таких как олеиновая, линолевая, линоленовая.

Чаще всего молекулы природных жиров содержат остатки разных кислот, двух, трех и более. Однако имеются системы с одинаковыми остатками. Например, в кукурузном и оливковом масле 90 % эфирных групп образовано олеиновой и линолевой кислотами, в сливочном масле 50 % их приходится на стеариновую, пальмитиновую и миристиновую кислоты.

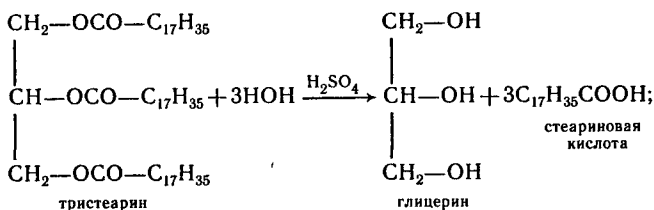
Твердые жиры более устойчивы при хранении, из них получают лучшие мыла. Ценность растительных жидких жиров можно повысить, подвергнув их *гидрогенизации* — превращению в твердые в результате присоединения водорода по двойным связям остатков непредельных кислот:



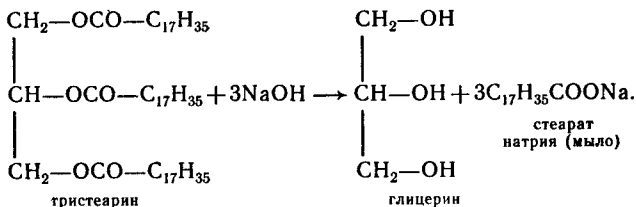
Гидрогенизированные жиры используются в производстве маргарина и мыла.

Один из важнейших технических приемов переработки жиров — их гидролиз с целью получения глицерина, кислот или их солей (мыл):

гидролиз жиров кислотный:



гидролиз жиров щелочной (омыление):



На основе растительных жиров производят *олифы* — пленкообразующие вещества для масляных красок, приготовляемые путем термической или термоокислительной обработки.

Мыла — натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот R—COONa , R—COOK . Их получают при щелочном гидролизе жиров. Натриевые мыла — твердые, калиевые — жидкие. Все они растворимы в воде. Использование мыла в жесткой воде, содержащей ионы кальция и магния, требует бóльшего расхода мыла, так как часть его превращается в нерастворимые соли кальция и магния, выпадая в осадок.

Углеводы (сахара). Углеводы — обширный класс органических соединений. Главным образом это — оксальдегиды, окикетоны и их производные. Углеводы — природные соединения. Они являются основой жизни растений, входят в состав пищи человека, являются основным источником энергии в процессах жизнедеятельности.

Термин «углеводы» связан с общей формулой простейших сахаров $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$, иначе $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ — соединение углерода с водой.

Углеводы делятся на моносахариды, олиго- и полисахариды.

Моносахариды (монозы) содержат в углерод-углерод-

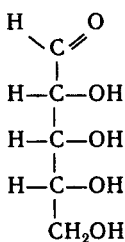
ных цепях до 9 атомов углерода и не способны подвергаться гидролизу. К ним относятся рибоза, глюкоза, фруктоза и т. д.

Олигосахариды состоят из нескольких (от 2 до 10) остатков моносахаридов. При гидролизе они превращаются в смесь моносахаридов. К олигосахаридам относятся сахароза, мальтоза и т. д.

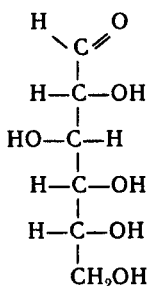
Полисахариды содержат в линейных или разветвленных цепях больше 10 моносахаридных остатков (крахмал, целлюлоза).

Слова-названия сахаров чаще всего содержат суффикс и окончание **-оза**: рибоза, глюкоза, мальтоза и т. д.

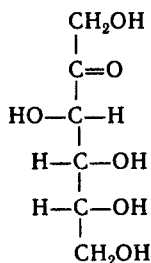
Моносахариды. По числу углеродных атомов в цепи моносахариды делят на тетрозы, пентозы, гексозы и т. д. В зависимости от того, какая группа — альдегидная или кетонная — содержится в молекуле, их делят на альдозы и кетозы. С учетом числа углеродных атомов в цепи и наличия альдегидной или кетонной группы моносахариды могут быть, например, альдопентозами, альдогексозами, кетогексозами:



рибоза
(альдопентоза)



глюкоза
(альдогексоза)

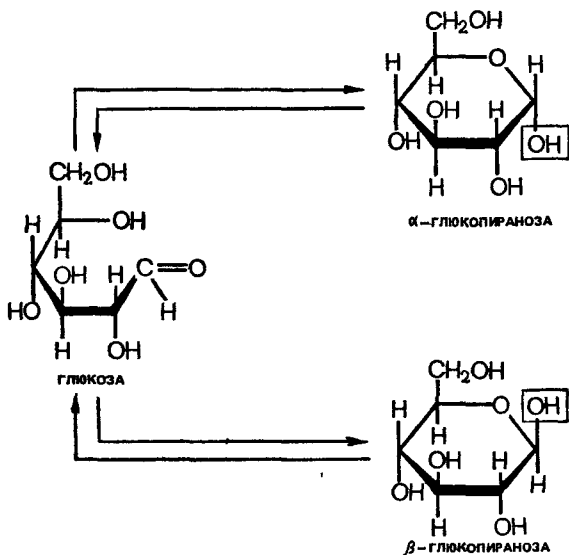


фруктоза
(кетогексоза)

Будучи оксиальдегидами и оксикетонами, моносахариды проявляют свойства альдегидов, кетонов и спиртов. В ряду моносахаридов характерна **оксо-цикло-таутомерия** — обратимая циклизация линейных форм в циклические (пиранозные и фуранозные). При этом в молекуле вместо карбонильной группы возникает новая гидроксильная группа — **полуацетальный гидроксил**. Его положение в пространстве определяет α - и β -формы моносахарида.

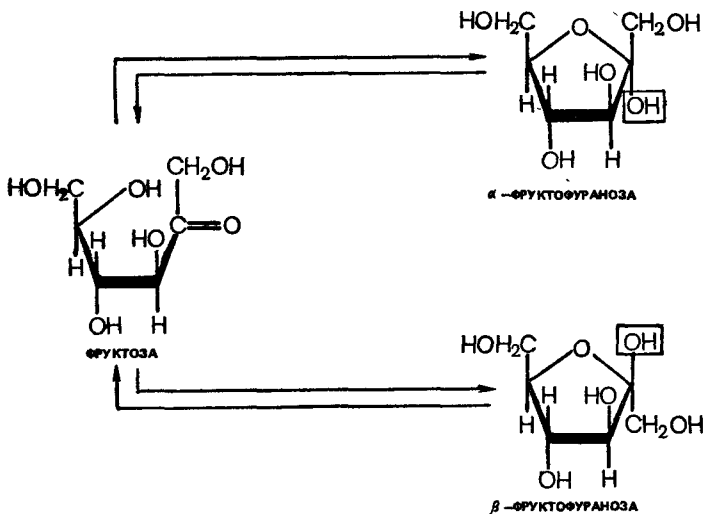
Глюкоза в водных растворах на 99,9 % состоит из пиранозной формы. Циклизация линейной формы глюкозы в циклические носит обратимый характер (таутоме-

рия) и происходит по следующей схеме (полуацетальный гидроксил выделен):



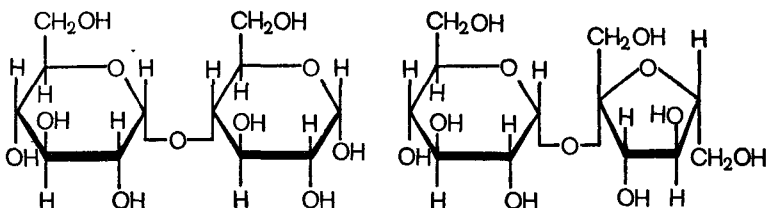
Для альдопентоз и кетогексоз более характерны пятичленные фуранозные формы.

Принцип циклизации фруктозы в фуранозные формы (полуацетальный гидроксил выделен):



Олигосахариды. Среди простейших из них — дисахариды: мальтоза (солодовый сахар) и сахароза (свекловичный или тростниковый сахар).

Мальтоза построена из остатков α -глюкопиранозы, *сахароза* — из остатков α -глюкопиранозы и β -фруктофуранозы:



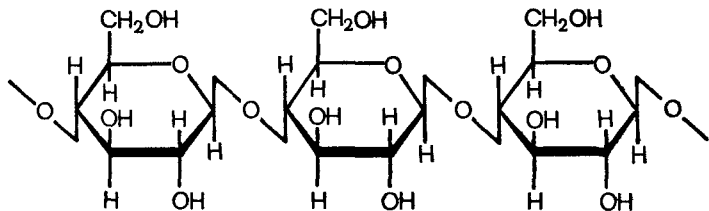
МАЛЬТОЗА

САХАРОЗА

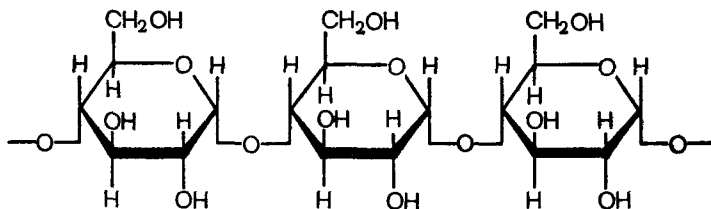
При гидролизе в присутствии кислоты эти дисахариды распадаются соответственно на глюкозу и глюкозу и фруктозу.

Полисахариды. Важнейшими полисахаридами являются крахмал и клетчатка (целлюлоза). Оба эти полисахарида построены из остатков глюкозы.

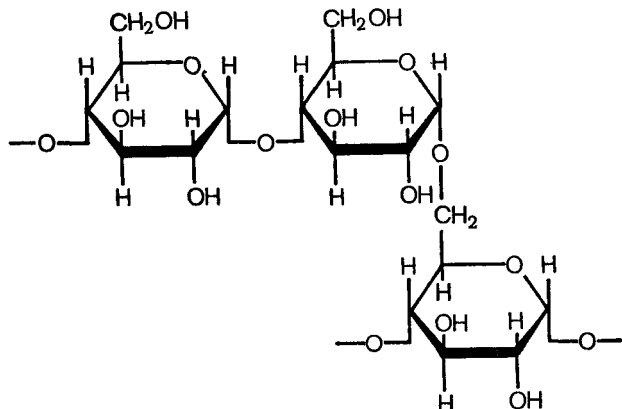
Клетчатка (целлюлоза) состоит из остатков β -глюкопиранозы и имеет линейное строение:



Крахмал построен из остатков α -глюкопиранозы и состоит из двух фракций — амилозы и амилопектина. Амилоза имеет линейное строение:



Амилопектин построен разветвленно:



Значение сахаров. Глюкоза — виноградный сахар (декстроза), содержится в соке растений, крови, является структурным элементом олиго- и полисахаридов. Ее получают гидролизом крахмала и целлюлозы.

Фруктоза — плодовой, или фруктовый, сахар (левулёза), содержится в зрелых фруктах, меде, является структурным элементом олигосахаридов. Ее получают гидролизом сахарозы.

Сахароза — свекловичный или тростниковый сахар, входит в состав всех частей зеленых растений (в сахарной свекле до 20 %), применяется в пищевой промышленности.

Крахмал — основной резервный углевод растений. Его молекулярная масса достигает 1 млн а. е. м. Крахмал выделяют из картофеля (содержание около 25 %), пшеницы (75—80 %), риса, кукурузы. Его используют для получения глюкозы, клеев, лекарств. Животный крахмал (гликоген) — энергетический резерв организма — содержится в печени, дрожжах.

Клетчатка (целлюлоза) — составная часть клеточных стенок растений: хлопок, вата содержат 95—98 % целлюлозы, древесина — 40—50, листья, трава — 10—25 %. Это белые волокна длиной до 50 мм. Молекулярная масса достигает 10 млн. а. е. м. Клетчатку применяют для получения бумаги, искусственных волокон (вискозного, медно-аммиачного, ацетатного), целлулоида, целлофана.

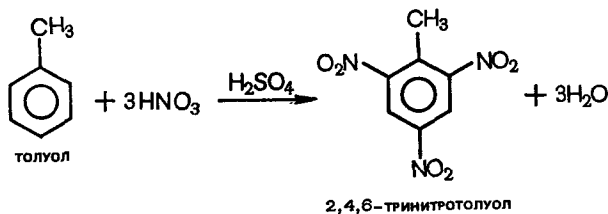
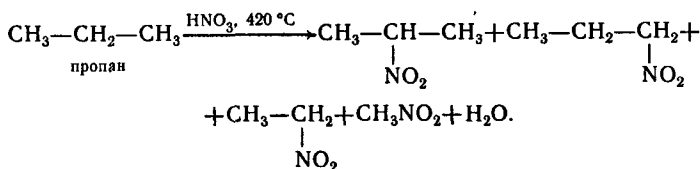
16.8. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения. Общая формула $R-NO_2$. Нитросоединения — вещества, содержащие одну или несколько нитрогрупп, связанных с атомами углерода.

Номенклатура, изомерия. Названия нитросоединений образуются от названий предельных углеводородов с использованием в префиксе **нитро-**. Изомерия обусловлена структурой углеводородного радикала и различным положением нитрогруппы.

Нахождение в природе. Вещества, содержащие в молекулах нитрогруппу, обнаружены в продуктах жизнедеятельности некоторых грибков.

Получение. Нитросоединения получают нитрованием алканов и аренов:



Физические свойства. Нитросоединения алифатического ряда — неассоциированные, сильно преломляющие свет жидкости (табл. 16.19). Все нитросоединения плохо растворимы в воде.

Химические свойства. Первичные и вторичные нитросоединения алифатического ряда, будучи веществами нейтральными, взаимодействуют со щелочами, т. е. являются псевдокислотами. При этом происходит изомеризация нитроформы в аци-нитроформу, которая и реагирует со щелочью:

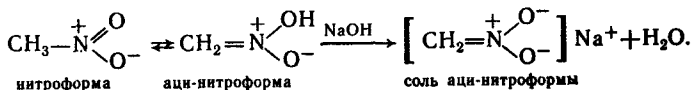


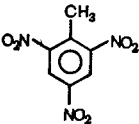
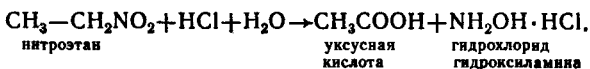


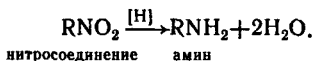
Таблица 16.19. Физические свойства нитросоединений

Формула	Название	Температура, °C		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{пл}$	$t_{кип}$		
CH_3-NO_2	Нитрометан	-28,55	101,2	1,1382	1,3819
$CH_3-CH_2-NO_2$	Нитроэтан	-50	115	1,0448 ²⁵	1,3917
$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$	1-Нитропропан	-104,6	131,4	0,9955 ²⁵	1,4016
$CH_3-\underset{\substack{ \\ NO_2}}{CH}-CH_3$	2-Нитропропан	-93	120,1	0,9841 ²⁵	1,3944
	Нитробензол	5,85	211,03	1,2037	1,5562
	1, 3-Динитробензол	92	291	1,5754 ¹⁸	—
	2, 4, 6-Тринитротолуол	80,89	240 взры- вается	—	—

Гидролиз нитроэтана — один из способов получения уксусной кислоты:



Восстановление нитросоединений приводит к аминам. Восстановителями служат водород в присутствии катализаторов, железо в присутствии соляной кислоты, олово и другие восстановители. Схема восстановления в общем виде:



Восстановление нитросоединений в амины действием $(NH_4)_2S$ называется реакцией Зинина.

Применение. *Нитрометан* CH_3NO_2 — растворитель жиров, восков, ракетное топливо.

Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ восстанавливают в анилин, который используется в синтезе анилиновых красителей.

2,4,6-Тринитротолуол (тротил, тол) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ применяется как взрывчатое вещество.

Амины. Амины — продукты замещения водорода в аммиаке одним, двумя или тремя углеводородными радикалами.

По количеству углеводородных радикалов при азоте различают первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH) и третичные (R_3N) амины.

Номенклатура, изомерия. По номенклатуре ИЮПАК названия аминов образуются из названий радикалов и слова «амин». Диамины называют, добавляя слово «диамин» к названию алифатической цепи или многовалентного радикала. Несимметричные вторичные и третичные амины рассматривают как *N*-замещенное первичного амина. Например:

$\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ — метилпропиламин, *N*-метилпропиламин;

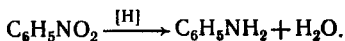
$\text{CH}_3\text{—N—CH}_2\text{—CH}_3$ — диметилэтиламин, *N, N*-диметилэтиламин;
|
 CH_3

$\text{CH}_2\text{—CH}_2$ — 1,2-этандиамин, этилендиамин.
| |
 NH_2 NH_2

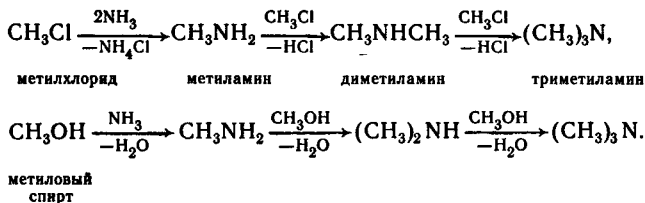
Сохраняются также некоторые тривиальные названия: анилин, бензидин, *о*-, *м*-, *п*-толуидины и др. Аминам присущи изомерия углеродного скелета, изомерия положения, взаимного положения и метамерия.

Нахождение в природе. Аминосоединения широко распространены в растительном и животном мире, где они выступают как биологически активные вещества — витамины, гормоны, промежуточные продукты обмена веществ. В свободном виде амины встречаются как продукты разложения белков (например, запах селедочного рассола обусловлен наличием аминов).

Способы получения. 1. Восстановление нитросоединений:






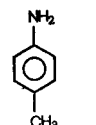
2. Алкилирование аммиака галоидными алкилами или спиртами:



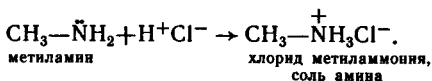
Физические свойства. Метил-, диметил-, триметиламин — газы, остальные амины — жидкие или твердые вещества (табл. 16.20). Низшие амины хорошо растворимы в воде, высшие в воде не растворяются. Низшие имеют сильный аммиачный запах.

Химические свойства. Амины подобно аммиаку обла-

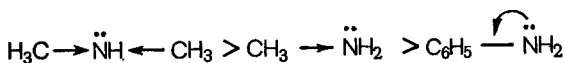
Таблица 16.20. Физические свойства некоторых аминов

Формула	Название	Температура, °C		Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
		$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$		
CH_3-NH_2	Метиламин	-93,5	-6,3	0,6628 ²⁰	—
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Этиламин	-81	16,6	0,6829	1,3663
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Пропиламин	-83,0	47,8	0,7173	1,3870
	Анилин	-6,15	184,13	1,02173	1,5863
	орто-Толуидин	-14,7	200,30	0,99843	1,57276
	мета-Толуидин	-30,40	203,35	0,98912	1,56859
	пара-Толуидин	43,7	200,55	0,9619	1,5636
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Этилендиамин	8,5	117	0,9006	1,4568
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Гексаметилендиамин	42	204	—	—

дают основными свойствами. Реакции с кислотами протекают по схеме



Основность аминов заключается в тенденции присоединять протон от кислоты к неподеленной электронной паре азота. Она тем больше, чем выше электронная плотность на атоме азота, которая, в свою очередь, зависит от электронных эффектов углеводородных радикалов и их количества. Алкильные радикалы своими положительными индуктивными эффектами повышают электронную плотность на атоме азота, арильные (C_6H_5 и др.) своими отрицательными мезомерными эффектами электронную плотность на атоме азота понижают. Сравнивая по величине электронной плотности на атоме азота, например, метил-, диметиламин и анилин, приходим к выводу, что их можно расположить в следующей последовательности:



В такой же последовательности уменьшается их основность.

Применение. Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ широко используется в синтезе красителей, лекарственных препаратов.

N,N-Диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ применяется в синтезе красителей.

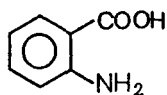
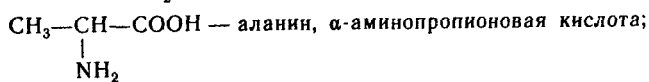
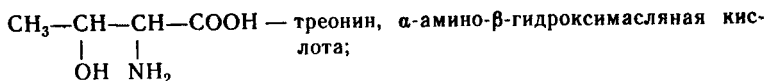
Гексаметилендиамин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ — компонент в синтезе нейлона.

Аминокислоты. Аминокислоты — соединения, содержащие одну или несколько амино- и карбоксильных групп.

Изомерия, номенклатура. В ряду аминокислот имеют место изомерия углеродного скелета, изомерия взаимного положения и стереоизомерия.

В алифатических соединениях положение аминогруппы относительно карбоксильной группы обозначают греческими буквами. В связи с этим соответствующие аминокислоты делят на α -, β -, γ -аминокислоты и т. д.

Для аминокислот широко применяются тривиальные названия, которые сохраняются в правилах ИЮПАК, например:

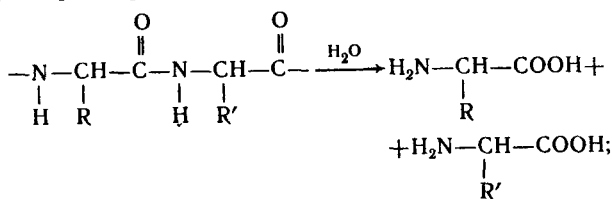


— антрилиловая кислота, *o*-аминобензойная кислота.

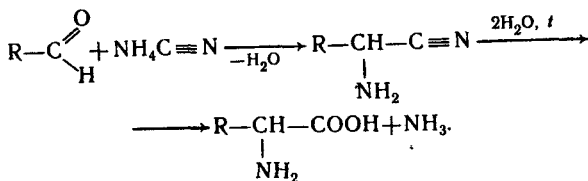
Нахождение в природе. Наиболее распространеными являются α -аминокислоты — структурные элементы белка, основы животной жизни. Скелет молекулы белка состоит из остатков α -аминокислот, соединенных амидными связями.

Получение. α -Аминокислоты — 1) полный гидролиз белка в кислой или щелочной среде при повышенной температуре.

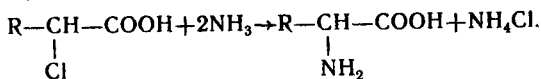
Пример гидролиза участка цепи белковой молекулы:



2) синтез из альдегидов или кетонов и цианида аммония:



α -, β -, γ -Аминокислоты и т. д. — аминирование галогено-содержащих кислот:



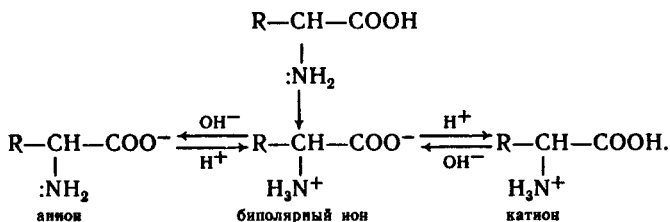
Аминокислоты ароматического и гетероциклического ряда синтезируют специальными способами.

Физические свойства. Аминокислоты — солеобразные

соединения и поэтому являются твердыми веществами. Как правило, они не имеют четких температур плавления, хорошо растворимы в воде и плохо в органических растворителях.

Химические свойства. Наиболее характерное свойство аминокислот — амфотерность. Основные свойства обусловлены наличием аминогруппы, кислотные — карбоксильной группы.

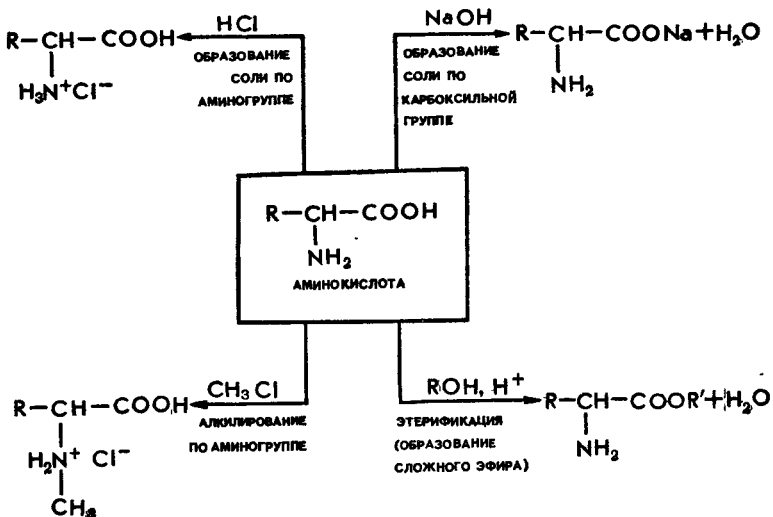
Аминокислоты могут существовать в виде биполярных ионов (*бетаинов*) — внутренних солей за счет взаимодействия между карбоксильной группой и аминогруппой:



В кислой среде аминокислоты — катионы, в щелочной — анионы.

Каждой аминокислоте присуща определенная *изоэлектрическая точка* — значение pH среды, при котором аминокислота полностью находится в виде биполярного иона.

Для аминокислот характерны реакции аминов и карбоновых кислот:



Применение и значение. Среди аминокислот наиболее важны α -аминокислоты — строительный материал белковой молекулы. Белки, которые содержатся в пище, в желудочно-кишечном тракте подвергаются гидролизу при участии пищеварительных ферментов до α -аминокислот. Из этих аминокислот синтезируются белки присущего данному организму строения.

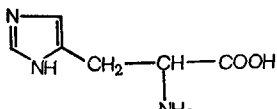
Некоторые аминокислоты организм может синтезировать сам в достаточных количествах. Такие аминокислоты называют *заменимыми*.

Существуют аминокислоты, скорость расхода которых на построение белка выше скорости синтеза их организмом. Это *незаменимые* аминокислоты. Они обязательно должны содержаться в пище.

Заменимые аминокислоты:

глицин, α -аминоуксусная, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ входит в состав белков натурального шелка, желатина, проявитель в фотографии, используется в синтезе проявителя метола;

аланин, α -аминопропионовая, $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ содержится в крови человека;

гистидин  играет активную роль во многих ферментах;

аспарагиновая $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ входит в состав растительных белков;

глутаминовая, α -аминоглутаровая, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ содержится в плазме крови, придает пище мясной вкус, применяется в пищевой промышленности, для лечения некоторых психических заболеваний;

серин, β -гидрокси- α -аминопропионовая, $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ входит в состав казеина молока, белков волос и т. д.;

цистеин, α -амино- β -меркаптопропионовая, $\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ входит в состав белков волос, рогов, копыт.

Незаменимые аминокислоты:

валин, α -аминоизовалериановая, $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ входит в состав растительных белков;

В состав белков могут входить около 20 различных аминокислот.

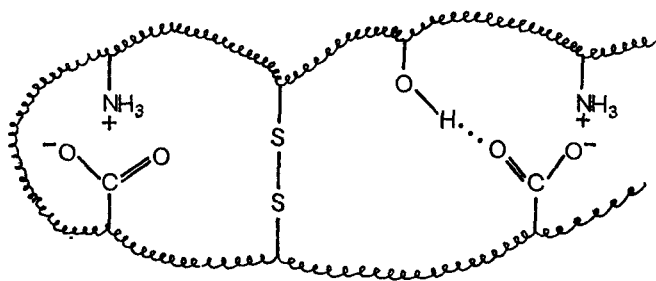
По числу аминокислотных остатков пептиды разделяются на ди-, три-, тетрапептиды, а также полипептиды.

Белки — высокомолекулярные полипептиды, представляют собой сложные биополимеры. Их различают по составу и форме молекул.

По составу среди белков выделяют *протеины* — простые комплексы, состоящие только из аминокислотных остатков, и *протеиды* — сложные комплексы из полипептидов с другими группами не аминокислотного характера, называемыми простетическими (остатки сахаров, фосфорной кислоты и т. д.).

По формуле молекул белки могут быть *фибрилярными*, у которых отношение длины к ширине больше 10 (образуют мышцы, кожу, натуральный шелк и т. д.), и *глобулярными*, у которых отношение длины к ширине меньше 10 (например, ферменты, промежуточные соединения обмена веществ, переносчики кислорода).

Каждому белку присущи строго определенная последовательность аминокислот в полипептидной цепи и определенная пространственная структура. В связи с этим у белков различают четыре уровня структурной организации: *первичная структура* соответствует последовательности остатков аминокислот в полипептидной цепи; *вторичная структура* — расположению полипептидной цепи в пространстве при закручивании ее в спираль за счет водородных связей между группами CO и NH разных участков цепи; *третичная структура* определяет, каким образом сворачиваются полипептидные цепи в клубки (субъединицы) путем образования связей, ионов с участием свободных amino- и карбоксигрупп на взаимо-



Р и с. 16.12. Третичная структура белка (образование клубков)

удаленных участках цепи и других факторов (рис. 16.12); *четвертичная структура* характеризует расположение в пространстве клубков, полученных при создании третичной структуры.

Белки обладают большой молекулярной массой. Гемоглобин (белок крови, переносящий кислород от легких к тканям) имеет молекулярную массу около 66 000 а.е.м., сывороточный альбумин (связывающий и переносящий в организме карбоновые кислоты) — около 67 000, белки вирусов — до 50 000 000 а.е.м.

Растворимые в воде белки образуют коллоидные растворы. При нагревании или под действием некоторых реактивов (соли тяжелых металлов) они сворачиваются. При этом происходит *денатурация белков* — частичное или полное разрушение пространственной структуры белка при сохранении им первичной структуры, например термическая необратимая денатурация яичного белка.

При нагревании с водными растворами кислот и щелочей происходит полное разрушение белка — гидролиз до аминокислот, из остатков которых он был построен.

16.9. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения имеют в молекуле циклические системы, которые помимо атомов углерода содержат атомы других элементов, называемые *гетероатомами*. Чаще всего это атомы кислорода, азота, серы.

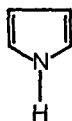
Гетероциклические соединения играют активную роль в живой природе: многочисленные витамины, антибиотики, алкалоиды, нуклеиновые кислоты, хлорофилл, органические пигменты и другие природные соединения содержат гетероциклические системы. Гетероциклическими соединениями являются многие красители, средства защиты растений, ряд лекарственных препаратов.

Простейшие и наиболее важные непредельные гетероциклические соединения, похожие по химическим свойствам на бензол, — гетероциклические системы, содержащие пять или шесть атомов (пяти- или шестичленные гетероциклы). Их молекулы могут включать один или два цикла с одной общей боковой гранью (конденсированные гетероциклы).

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. К ним относятся фуран, пиррол, тиофен:



ФУРАН



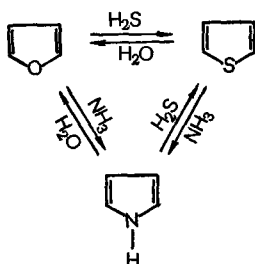
ПИРРОЛ



ТИОФЕН

Нахождение в природе. В свободном виде в природе фуран, пиррол, тиофен не встречаются. Система пиррола входит в состав молекул гемоглобина и хлорофилла.

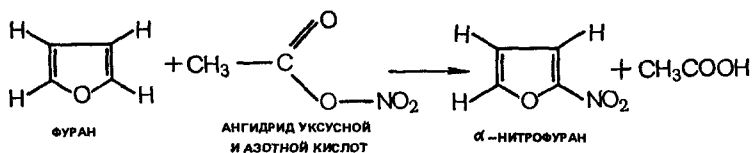
Получение. Фуран, пиррол, тиофен — химическая переработка углеводов и другие методы. Они могут взаимопревращаться при нагревании в присутствии оксида алюминия по схеме Юрьева:



Тиофен содержится в бензоле коксохимического производства, пиррол — в продуктах сухой перегонки костей (костное масло).

Физические свойства. Фуран, тиофен, пиррол представляют собой жидкости, плохо растворимые в воде.

Химические свойства. Подобно бензолу фуран, пиррол и тиофен вступают в реакции электрофильного замещения. При этом замещается водород, находящийся в соседнем положении с гетероатомом (α -положение). Как правило, в этих случаях необходимы мягкие специфические реагенты, например:



Применение, значение. Фуран применяется для получения растворителей, пиррола и т. д.

Пиррол используется в синтезе лекарственных препаратов.

Тиофен. Его производные входят в состав некоторых лекарственных препаратов (ихтиол и др.).

Шестиленные гетероциклы с одним гетероатомом. Важнейшими среди них являются γ -пиран и пиридин:



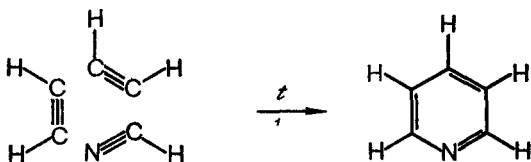
γ -ПИРАН



ПИРИДИН

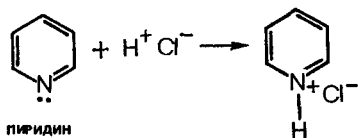
Нахождение в природе. В свободном виде они не встречаются. Скелет γ -пирана содержится в молекулах многих природных пигментов, пиридина — в молекулах некоторых алкалоидов и витаминов. Пиридин содержится в каменноугольной смоле и костном масле.

Получение. Промышленные способы получения пиридина — 1) выделение из каменноугольной смолы; 2) *синтетический* способ — из ацетилен и синильной кислоты по схеме



Физические свойства. Пиридин и пиран — жидкости. Пиридин хорошо растворим в воде, обладает сильным неприятным запахом.

Химические свойства. Пиридин значительно труднее, чем бензол, вступает в реакции электрофильного замещения. Он проявляет основные свойства и с кислотами образует соли:

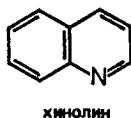
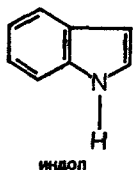


ПИРИДИН

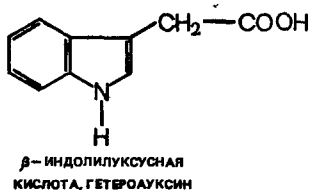
ХЛОРИД ПИРИДИНИЯ

Применение, значение. *Пиридин* используется как растворитель в синтезе красителей, пестицидов. Известны природные производные пиридина: витамин РР, витамин В₆, а также ряд противотуберкулезных лекарственных препаратов.

Конденсированные гетероциклические системы. Индол и хинолин представляют собой системы из конденсированных бензольного и соответственно пиррольного и пиридинового колец:



Производные индола играют важную роль в живой природе. Среди них — гетероауксин (ростовое вещество), аминокислота триптофан, краситель индиго (синего цвета) и др.:



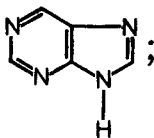
Система хинолина входит в молекулы некоторых антималярийных и противоартритных препаратов.

Гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами. Они входят в состав молекул одних из важнейших природных соединений — нуклеиновых кислот.

Нуклеиновые кислоты — полимерные соединения. Их цепи построены из остатков фосфорной кислоты и углеводов рибозы и дезоксирибозы. К углеводным фрагментам присоединены остатки гетероциклических оснований, относящихся к пиримидиновому и пуриновому рядам, т. е. являющихся производными пиримидина и пурина:

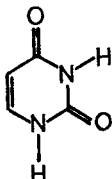


ПИРИМИДИН

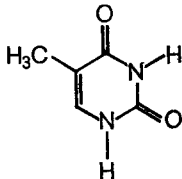


ПУРИН

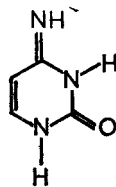
пириимидиновые основания:



УРАЦИЛ

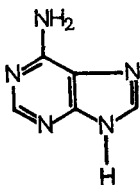


ТИМИН

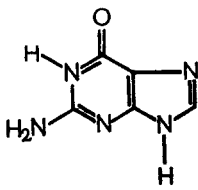


ЦИТОЗИН

пуриновые основания:

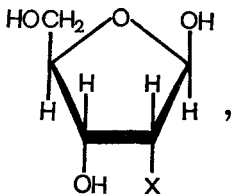


АДЕНИН



ГУАНИН

В ДНК содержатся остатки аденина, гуанина, тимина, цитозина; в РНК — аденина, гуанина, урацила, цитозина. В молекулах рибонуклеиновых кислот (РНК) содержится остаток рибозы, дезоксирибонуклеиновых (ДНК) — дезоксирибозы:

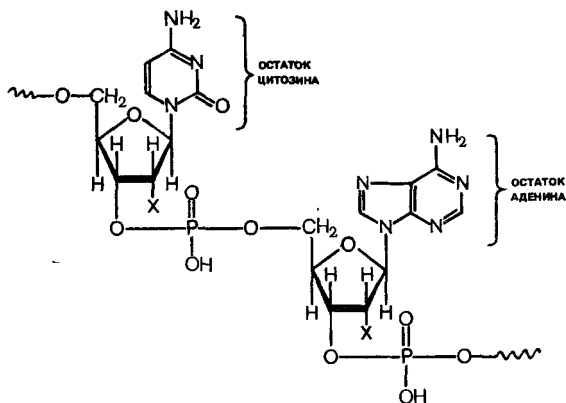


где $X = \text{OH}$ — рибоза; $X = \text{H}$ — дезоксирибоза.

Молекулы ДНК выполняют функцию хранения наследственных признаков (генетической информации) на протяжении ряда поколений. Генетическая информация хранится в виде определенной последовательности остатков гетероциклических оснований в цепи ДНК.

Молекулы РНК участвуют в процессе биосинтеза белка в клетках, который протекает в соответствии с имеющейся генетической информацией.

Принцип построения цепей нуклеиновых кислот:

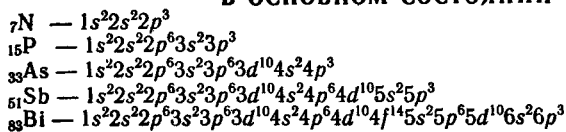


Таким образом, нуклеиновые кислоты несут одну из важнейших функций в живой природе.

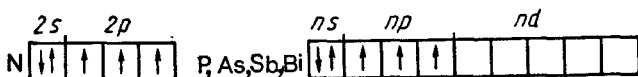
Глава 17. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VA

Символ элемента	N	P	As	Sb	Bi
Русское название	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Латинское название	Nitrogenium	Phosphorus	Arsenicum	Stibium	Bismuthum
Год открытия	1772	1669	Получен в средние века	Получена в средние века	Получен в средние века
Автор открытия	Д. Резерфорд	Г. Бранд	—	—	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,04	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	Основная составляющая атмосферного воздуха (объемная доля — 78,2 %); неотъемлемая часть живых организмов; NaNO_3 (чилийская селитра); KNO_3 (индийская селитра)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (фосфорит); $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (гидроксиллапатит); $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторапатит)	As_2S_3 (аурипигмент); As_2S_4 (реальгар); FeAsS (арсениопирит, или мышьяковый колчедан)	Sb_2S_3 (антимонит, или сурьмяный блеск)	Bi_2S_3 (висмутин, или висмутовый блеск); самородный висмут; Bi_2O_3 (бисмит, или висмутовая охра); Bi_2TeS (теллуристый висмут, или тетрадимит); $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (висмутит)

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 3, 4, 5, 6

17.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер	7	15	33	51	83
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	14(99,635) 15(0,365)	31(100)	75(100)	121(57,25) 123(42,75)	209(100)
Относительная атомная масса	14,00674	30,973762	74,92159	121,75	208,98037
Ковалентный радиус атома, нм	0,075	0,106	0,120	0,140	0,146
Металлический радиус атома, нм	0,092	0,128	0,139	0,159	0,170
Радиус иона, нм, Э^{3-} Э^{3+} Э^{5+}	0,148 0,016 0,013	0,186 0,044 0,017	0,192 0,058 0,046	0,208 0,076 0,060	0,213 0,103 0,076
Первый потенциал ионизации, В	14,5352	10,4867	9,815	8,64	7,29

Сродство к электрону, эВ	-0,21	0,8	1,07	0,94	0,95
Электроотрицательность	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Степени окисления элемента в соединениях**	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

* Здесь и далее в гл. 17 Э=N, P, As, Sb, Bi.

** Наиболее характерные степени окисления выделены.

17.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Аллотропные формы, устойчивые при обычных условиях	Азот (других аллотропных форм при обычных условиях нет)	1. Белый фосфор. 2. Красный фосфор. 3. Черный фосфор	Металлический, или серый, мышьяк	Серая сурьма	Висмут (других аллотропных форм нет)
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветный газ	Кристаллические вещества. 1. Белый. 2. Красный. 3. Черный	Металлоподобное кристаллическое вещество. Серый	Металлоподобное кристаллическое вещество. Серебристо-белый	Мягкий металл. Серебристо-белый
Кристаллическая решетка	—	1. Молекулярная. 2, 3. Атомная	Атомная ромбоэдрическая		
Состав молекул	N ₂	1. P ₄	—	—	—
Плотность ρ, г/см ³ (293 К)	1,2506**	1,82 (P ₄) 2,20 (P _{кр}) 2,69 (P _{черн})	5,78	6,691	9,747
Температура плавления t _{пл} , °С	-209,71	44,3 (P ₄) 410 (P _{кр}), под давлением	817, под давлением	630,89	271,5

Температура кипения $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-195,6	280 (P ₄)	616 (субл.)	1635	1560±5
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мКом·м	—	2. 10^{13} — 10^{18}	0,35	0,39	1,20
Относительная электропроводность* (Hg—1)	—	—	2,86	2,48	0,805
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	473,03	316,48	290,6	262,9	198,03
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	191,6	2. 22,85	35,15	45,72	56,85
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	1040,0	2. 673,2	329,5	207	128,9
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$ $\text{Э} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{ЭH}_3$ ($\text{Э} = \text{P}_{(\text{бел})}, \text{As}, \text{Sb}$) $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$ ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)	-0,057	0,063	-0,60 0,3	-0,51 0,24	— 0,20

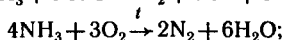
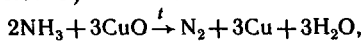
* Данные приведены для температуры 298 К.

** Данные приведены для газообразного состояния, г/л (273 К).

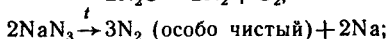
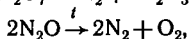
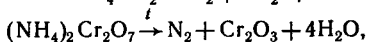
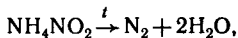
*** Данные приведены для давления в несколько мегапаскалей.

Способы получения. N_2 — промышленный: ректификация жидкого воздуха. При этом сначала улетучивается O_2 , поскольку $t_{\text{кип}}$ жидких O_2 и N_2 соответственно равны -183 и $-195,8$ $^\circ\text{C}$;

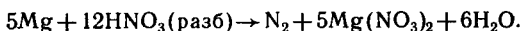
лабораторные: 1) окисление аммиака:



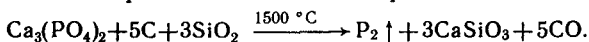
2) реакции внутримолекулярного окисления-восстановления соединений азота:



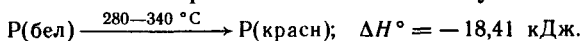
3) восстановление азотной кислоты:



P — в электрических печах по реакции

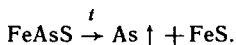


При быстрой конденсации паров под водой образуется белый фосфор. Красный фосфор образуется из белого при длительном нагревании его без доступа воздуха:

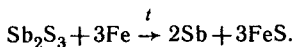


Черный фосфор получают из белого нагреванием при 200°C и при очень высоком давлении ($1,212 \cdot 10^6$ кПа) или обычном давлении и каталитическом действии Hg.

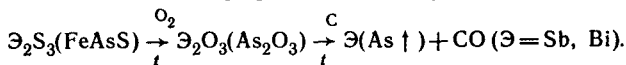
As — термическое разложение арсенопирита без доступа воздуха:



Sb — сплавление сульфида Sb (III) с Fe:



As, Sb, Bi — из природных сульфидов по схеме

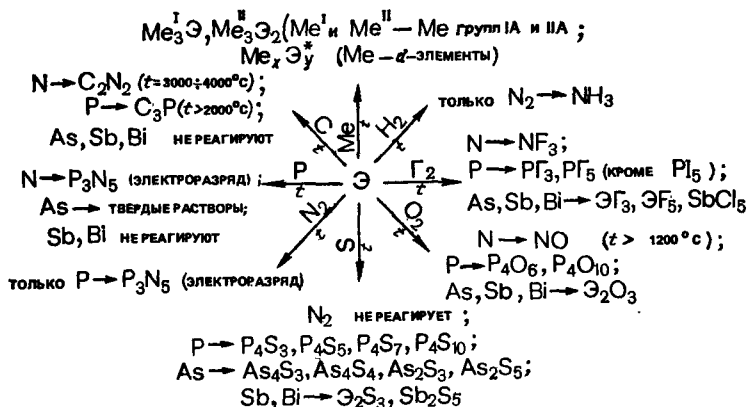


Химические свойства. В ряду N—Bi усиливаются металлические свойства. Азот и фосфор — типичные неметаллы; мышьяк и сурьма имеют как металлические, так и неметаллические модификации; висмут — металл. Устойчивость неметаллических модификаций в этом ряду падает, металлических — растет.

Молекулярный азот химически малоактивен, при комнатной температуре реагирует только с Li. При активации молекул (нагревание, катализатор, электроразряд и т. д.) азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды; окисляется только при взаимодействии с фтором и кислородом.

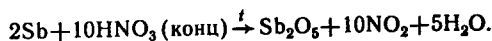
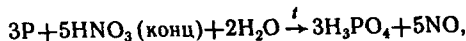
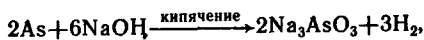
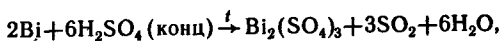
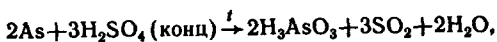
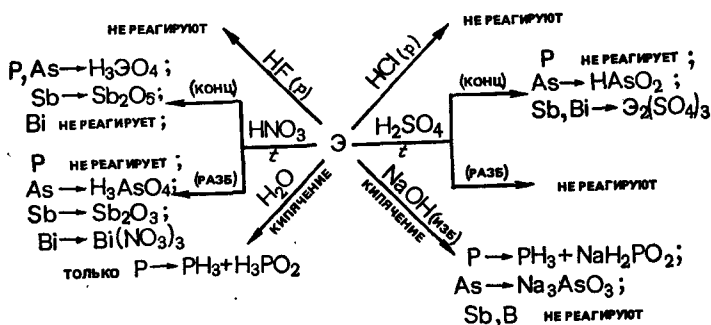
P, As, Sb, Bi обладают более высокой химической активностью. Они могут окисляться и восстанавливаться: легко реагируют с рядом неметаллов — кислородом, галогенами, серой и др., многими металлами. С кислотами, не являющимися окислителями, они не взаимодействуют, при нагревании реагируют с кислотами-окислителями. При нагревании в воде и в растворах щелочей белый и красный фосфор диспропорционирует. Металлические модификации Sb и Bi устойчивы к воде и щелочам. As в воде не растворяется, щелочами окисляется при кипячении. При переходе от As к Bi стабилизируется более низкая степень окисления — +3; химическая связь в соединениях становится все более ионной; основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются.

Реакции с простыми веществами



* Здесь и далее в аналогичных схемах соединения переменного состава.

Реакции с важнейшими реагентами. Э = P, As, Sb, Bi.



17.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения с водородом. Для элементов группы VA известны водородные соединения состава ЭН₃, кроме того, для азота — N₂H₄ (гидразин) и HN₃ (азотистоводородная кислота), для фосфора — P₂H₄ (дифосфан).

ЭН₃ — ядовитые (кроме NH₃) газы с резким неприятным запахом; малорастворимы в воде, за исключением NH₃. AsH₃, SbH₃, BiH₃ термически нестойки; BiH₃ разлагается уже в момент получения. Температуры плавления и кипения (табл. 17.1) повышаются в ряду PH₃, AsH₃, SbH₃. Аномальное поведение NH₃ связано с ассоциацией молекул в жидком состоянии (NH₃)_x за счет водородных связей.

N₂H₄, P₂H₄, HN₃ — жидкости; их температуры плавления соответственно равны 2; —99; —80 °С. N₂H₄ ядовит, N₂H₄ и HN₃ — взрывчатые соединения; P₂H₄ на воздухе самовоспламеняется.

Способы получения. NH₃ — промышленные: 1) синтез из простых веществ в условиях: $t \approx 450$ °С; $p \approx 30$ МПа;

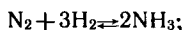
Таблица 17.1. Некоторые свойства водородных соединений элементов группы VA

Водородные соединения ЭН ₃	NH ₃ аммиак	PH ₃ фосфин	AsH ₃ арсин	SbH ₃ стибин
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветные газы			
Температура плавления $t_{пл}$, °C	-77,75	-133,8	-116,9	-94
Температура кипения $t_{кип}$, °C	-33,4	-87,42	-62,5	-18
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-46,2	5	66,4	145,1
Валентный угол молекулы $\angle \text{НЭН}$	107°	93,5°	92°	91°
Длина связи ЭН $d(\text{ЭН})$, нм	0,101	0,142	0,152	0,170
Средняя энергия связи ЭН, $-\Delta H_{связи}$, кДж/моль	380	323	281	256

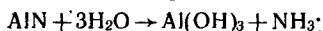
↑ рост восстановительной активности

↓ понижение термической устойчивости

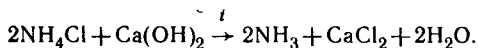
катализатор — губчатое железо с активирующими добавками (Al₂O₃, K₂O и др.):



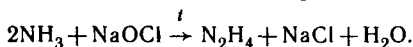
2) действие воды на нитриды активных металлов:



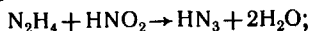
лабораторный: нагревание солей аммония со щелочами:



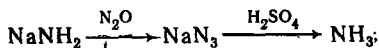
N₂H₄ — окисление NH₃ гипохлоритом натрия:



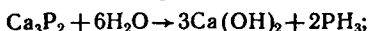
HN₃ — 1) по реакции



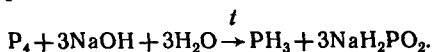
2) по схеме



PH_3 — 1) разложение фосфидов водой или кислотами:



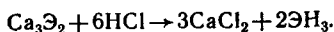
2) взаимодействие белого фосфора с концентрированным раствором щелочи:



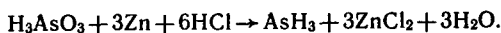
гипофосфит натрия

P_2H_4 — побочный продукт при получении PH_3 из фосфидов.

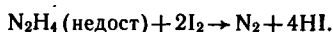
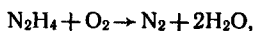
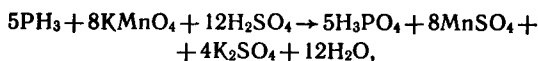
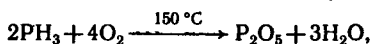
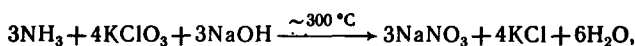
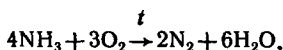
AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 — действие кислот на соединения элементов с металлами:



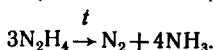
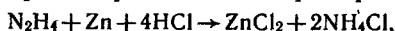
AsH_3 , SbH_3 — восстановление соединений элементов водородом в момент выделения:



Химические свойства. ЭH_3 , N_2H_4 , P_2H_4 — сильные восстановители.

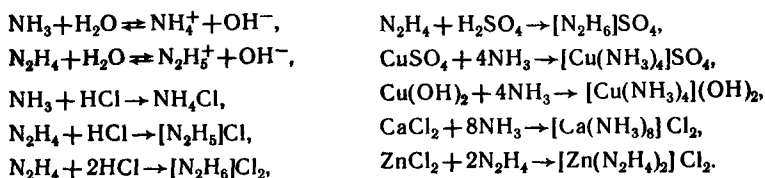


N_2H_4 при действии сильных восстановителей восстанавливается, при нагревании диспропорционирует:



Для NH_3 и N_2H_4 характерны реакции присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия: NH_3 и N_2H_4 входят во многие комплексные соединения в каче-

стве лигандов, реагируют с H_2O , с кислотами, образуя соли аммония и гидрозония:



Физико-химическое исследование состояния аммиака и гидразина в водном растворе показало, что собственно молекул NH_4OH и $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ не существует. В водном растворе имеются соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые переходят в ионную форму и диссоциируют на ионы: NH_4^+ и OH^- , N_2H_5^+ и OH^- соответственно.

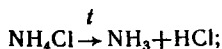
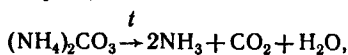
Поэтому константа равновесия диссоциации аммиака, например, равна:

$$K = \frac{C(\text{NH}_4^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

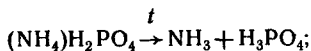
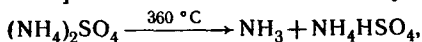
Наиболее устойчивы аминкомплексы *d*-элементов. Все соли аммония термически нестойки: одни разлагаются уже на холоде, другие — при нагревании. Устойчивость солей аммония тем меньше, чем слабее кислота, образующая соль.

Различные случаи термического распада солей аммония:

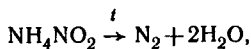
1) полное разложение солей летучих кислот с образованием летучих продуктов:

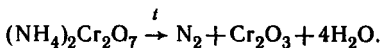
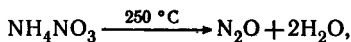


2) частичное разложение солей нелетучих кислот:

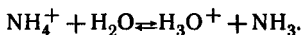


3) внутримолекулярное окисление-восстановление солей аммония, кислотный остаток которых является окислителем:





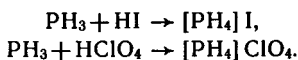
Соли аммония, как правило, растворимы в воде, в водных растворах гидролизуются. Гидролиз иона NH_4^+ выражается уравнением



Кислая среда при этом процессе связана с отнятием иона H^+ от иона NH_4^+ , а не присоединением иона аммония к иону гидроксида.

Способность к реакциям присоединения в ряду NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ослабевает. AsH_3 и SbH_3 комплексных соединений не образуют, с H_2O и кислотами не реагируют.

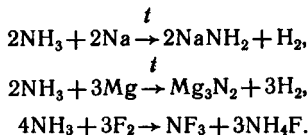
PH_3 с H_2O не взаимодействует, но с сильными кислотами образует соли фосфония (PH_4^+):



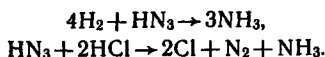
PH_3 входит в состав некоторых комплексных соединений в качестве лиганда. Соли фосфония и комплексные соединения с ионом $[\text{Me}^{n+}(\text{PH}_3)_x]^{n+}$ менее устойчивы, чем соли аммония и аминокомплексы.

P_2H_4 в отличие от N_2H_4 не образует устойчивых соединений при взаимодействии с H_2O и кислотами.

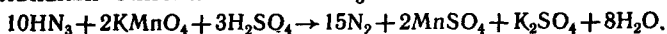
Для NH_3 характерны также реакции замещения водорода на металлы и галогены:



HN_3 — слабая кислота ($K = 10^{-5}$). Соли — азиды — растворимы в воде, кроме азидов Ag(I) , Pb(II) , Hg_2^{2+} , взрывчаты, за исключением солей щелочных металлов (взрывчат только LiN_3). HN_3 — окислитель; смесь HN_3 и HCl по окислительным свойствам аналогична царской водке (см. стр. 339), что обусловлено образованием атомарного хлора:

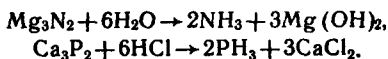


Сильными окислителями HN_3 окисляется:



Соединения с металлами. Их получают непосредственным взаимодействием простых веществ с металлами при высокой температуре.

s-Элементы групп IA (Me^I) и IIA (Me^{II}) образуют солеподобные соединения состава $\text{Me}_3^I \text{Э}$, $\text{Me}_3^{II} \text{Э}_2$, которые легко разлагаются водой ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}$) и кислотами ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$):



d- и *f*-Элементы образуют соединения переменного, часто нестехиометрического состава, не разлагающиеся водой и кислотами. Эти соединения характеризуются металлическими или полупроводниковыми свойствами.

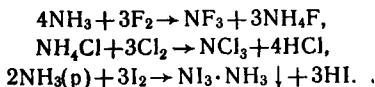
Соединения с галогенами. Они имеют состав ЭГ_3 и ЭГ_5 (кроме азота):

Соединения с галогенами	Элемент					
	N	P	As	Sb	Bi	
ЭГ_3	NГ_3	PГ_3	AsГ_3	SbГ_3	BiГ_3	
	($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$)		($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)			
ЭГ_5	—	PГ_5	AsF_5	SbF_5	SbCl_5	BiF_5
		($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)				

ЭГ_3 и ЭГ_5 — газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами плавления. Исключение составляют BiГ_3 — твердые вещества с высокими температурами плавления. Агрегатное состояние ЭГ_3 закономерно изменяется (газ — жидкость — твердое вещество) от азота к висмуту; температура плавления, плотность в этом ряду увеличиваются (табл. 17.2).

NГ_3 , кроме NF_3 , — чрезвычайно взрывчатые вещества.

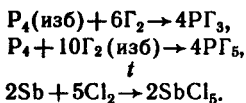
Способы получения. NГ_3 — взаимодействие галогенов с NH_3 или солями аммония:



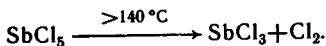
ЭГ_3 , ЭГ_5 ($\text{Э} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) — синтез из простых веществ:

Таблица 17.2. Некоторые свойства наиболее важных соединений элементов группы VA с галогенами

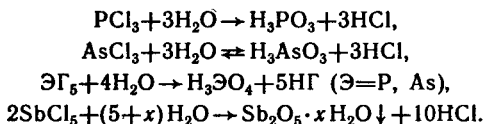
Элемент	Соединение элемента группы VA с галогеном	Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Температура плавления $t_{пл}$, °C	Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж/моль
N	NF ₃	Бесцветный газ	-209	-131
	NCI ₃	Маслянистая жидкость. Желтый	-27	228,9
P	NI ₃	Твердое вещество Черно-бурый	разлагается при $t > 20^\circ\text{C}$	—
	PCl ₃ PCl ₅	Бесцветная жидкость Кристаллы. Светло-желтый	-90 возгоняется при 159 °C	-311,7 -435,6
As	AsCl ₃	Бесцветная жидкость	-16,1	-315,5
	AsF ₅	Бесцветный газ	-80,3	-1236,7
Sb	SbCl ₃	Бесцветные кристаллы	73,4	-381,2
	SbF ₅	Бесцветная маслянистая жидкость	8,4	—
Bi	SbCl ₅	Жидкость. Желтый	3	-437,2
	BiCl ₃	Твердое вещество. Белый	232	-378,6
	BiI ₃ BiF ₅	Кристаллы. Темно-коричневый - Твердое вещество. Бесцветное.	408 151	-100,4 —



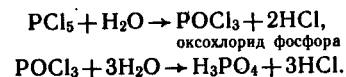
ЭГ₃ — термическое разложение соединений Э (V) с галогенами:



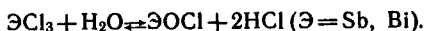
Химические свойства. PГ₃, AsГ₃, ЭГ₅ — галогенангидриды, гидролизующиеся с образованием двух кислот, одна из которых галогеноводородная:



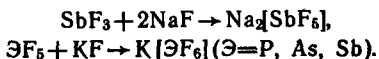
Гидролиз PCl₅ протекает в две стадии:



$\text{Sb}\Gamma_3, \text{Bi}\Gamma_3$ — соли, при гидролизе которых образуются оксосоли:



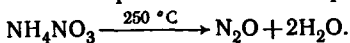
$\text{Э}\Gamma_3$, кроме $\text{N}\Gamma_3$, и $\text{Э}\Gamma_5$ склонны, как правило, к комплексообразованию; с галогенидами щелочных металлов образуют комплексные соединения чаще всего состава $\text{Me}_2[\text{Э}^{\text{III}}\Gamma_5]$, $\text{Me}[\text{Э}^{\text{III}}\Gamma_4]$, $\text{Me}[\text{Э}^{\text{V}}\Gamma_6]$:



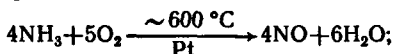
Оксиды. Для азота известны оксиды, отвечающие всем степеням окисления от +1 до +5, для P, As, Sb, Bi — степеням окисления +3 и +5 (табл. 17.3). Все оксиды, кроме N_2O_9 , ядовиты; N_2O и NO малорастворимы в воде; Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 практически нерастворимы.

Способы получения. Для всех оксидов азота $\Delta_f G_{298}^\circ > 0$. Синтезом из простых веществ при очень высоких температурах можно получить только NO ($\Delta S_{\text{реакц}} > 0$), остальные оксиды азота получают косвенным путем.

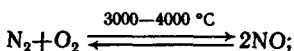
N_2O — термическое разложение нитрата аммония:



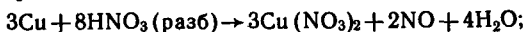
NO — промышленные способы: 1) каталитическое окисление NH_3 :



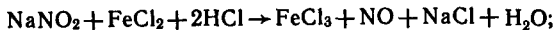
2) синтез из простых веществ:



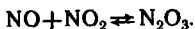
лабораторные способы: 1) восстановление разбавленной HNO_3 :



2) действие восстановителей на нитриты в кислой среде:



N_2O_3 — по реакции

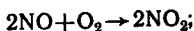


NO_2 — промышленный способ: окисление NO кислородом при обычной температуре:

Таблица 17.3. Некоторые свойства оксидов элементов группы VA

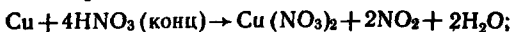
Степень окисления элемента	Оксид	Агрегатное состояние при обычных условиях Цвет	Температура плавления $t_{пл}$, °C	Стандартная энтальпия образования ΔH_{298}° , кДж/моль	Кислотно-основные свойства
+1	N ₂ O	Бесцветный газ	-91	82,0	Несолеобразующий оксид
+2	NO	Бесцветный газ	-164	90,25	То же
+3	N ₂ O ₃	Жидкость. Синий	-102	49,4	↑ Кислотный оксид
	P ₄ O ₆	Воскообразное вещество. Белый	24	-1640	
	As ₂ O ₃	Бесцветное кристаллическое вещество	возгоняется при 315 °C	-1335 (куб.)	Амфотерный оксид
	Sb ₂ O ₃	Бесцветное кристаллическое вещество	655	-1417 (ромб.)	То же
	Bi ₂ O ₃	Кристаллическое вещество. Желтый	817	-578	Основной оксид
+4	NO ₂	Газ. Красно-бурый	-11	33,5	Кислотный оксид
+5	N ₂ O ₅	Бесцветные кристаллы	возгоняется при 32 °C	-43	Кислотный оксид
	P ₄ O ₁₀	Порошок. Белый	—	-2984 (гекс.)	То же
	As ₂ O ₅	Стекловидная масса. Белый	315	-926,4	» »
	Sb ₂ O ₅	Порошок. Желтоватый	450	-1007,5	» »
	Bi ₂ O ₅	Порошок. Красно-коричневый	разлагается при 160 °C	—	» »

Примечание. Стрелками внутри таблицы показаны направления усиления кислотных свойств.

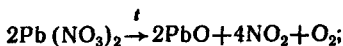


лабораторные способы: 1) восстановление концентри-

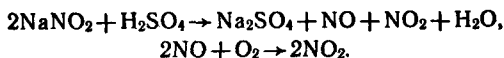
рованной HNO_3 малоактивными металлами:



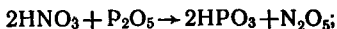
2) термическое разложение нитратов тяжелых металлов:



3) действие сильных кислот на нитриты:



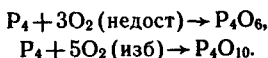
N_2O_5 — 1) дегидратация HNO_3 фосфорным ангидридом:



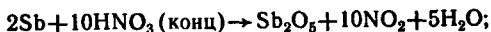
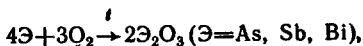
2) по реакции:



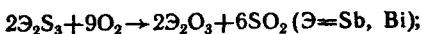
P_4O_6 , P_4O_{10} — синтез из простых веществ:



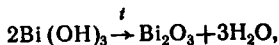
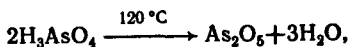
$\text{Э}_2\text{O}_3$ ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), As_2O_5 , Sb_2O_5 — 1) окисление простых веществ:



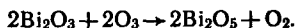
2) обжиг сернистых соединений:



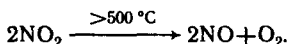
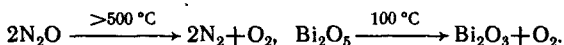
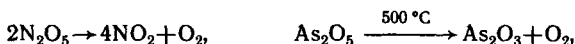
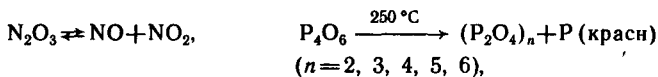
3) прокаливание гидроксидов:



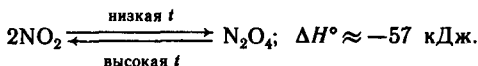
Bi_2O_5 — по реакции



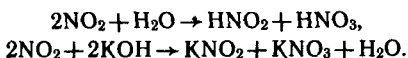
Химические свойства. Все оксиды азота, кроме NO , P_4O_6 , $\text{Э}_2\text{O}_5$ ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), термически неустойчивы. N_2O_3 и N_2O_5 легко разлагаются уже при комнатной температуре, остальные оксиды — при умеренном нагревании; устойчивость $\text{Э}_2\text{O}_5$ уменьшается при переходе от As к Bi :



При низкой температуре NO_2 димеризуется:

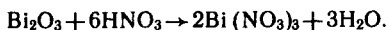
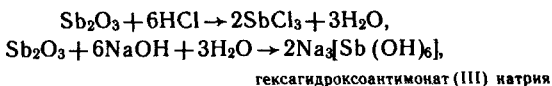
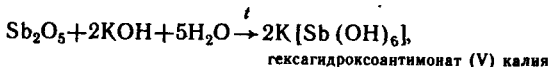


N_2O и NO с водой не реагируют; NO_2 при растворении в H_2O диспропорционирует, аналогично протекает взаимодействие со щелочами:

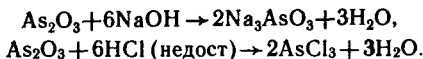


Оксиды N (III, V), P (III, V), As (III, V) при взаимодействии с водой образуют соответствующие кислоты.

Sb_2O_5 , Bi_2O_5 растворяются в щелочах, Sb_2O_3 — в щелочах и в кислотах, Bi_2O_3 — в кислотах:

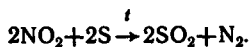
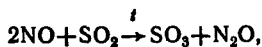
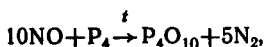
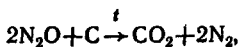


Кислотный характер оксидов выражен тем сильнее, чем меньше атомный номер элемента и выше его степень окисления: N_2O_5 — наиболее кислотный оксид, Bi_2O_3 обладает основным характером. У амфотерного оксида As_2O_3 преобладают кислотные свойства, у Sb_2O_3 — основные:



Все оксиды азота — окислители, наиболее сильный из них — N_2O_5 . Сильные окислители также Sb_2O_5 и ос-

бенно Bi_2O_5 . Окислительные свойства N_2O , NO , NO_2 проявляются наиболее сильно при нагревании:



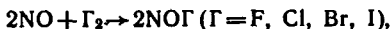
Sb_2O_5 — сильный окислитель в кислой среде:



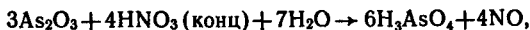
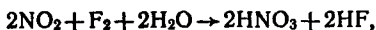
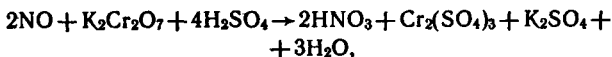
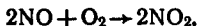
As_2O_5 восстанавливается при действии сильных восстановителей:



P_4O_6 — восстановитель, легко окисляется O_2 , S , галогенами; NO , N_2O_3 , NO_2 , $\text{Э}_2\text{O}_3$ ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) окисляются при действии сильных окислителей; способность окисляться $\text{Э}_2\text{O}_3$ уменьшается при переходе от As к Bi ; характерная особенность NO — легкость взаимодействия с O_2 при обычных условиях:



нитрозилгалогениды

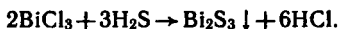
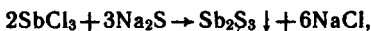
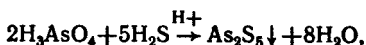
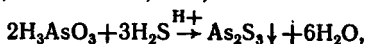


NO склонен к комплексообразованию, в качестве лиганда входит в состав ряда комплексных соединений:

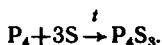
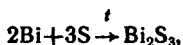


Соединения с другими элементами. Элементы группы VA образуют многочисленные соединения с серой. Для As , Sb наиболее характерны соединения состава $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$, для Bi — Bi_2S_3 , для N и P наиболее устойчивы соединения S_4N_4 и P_4S_3 . Все соединения с серой, кроме S_4N_4 , — окрашенные твердые вещества, нерастворимы в воде; S_4N_4 — темно-красная жидкость.

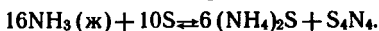
Способы получения. As_2S_3 , As_2S_5 — действие сероводорода или сульфидов щелочных металлов на соответствующие соединения As, Sb, Bi:



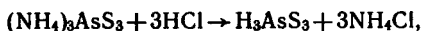
As_2S_3 , As_2S_5 , P_4S_3 — сплавление простых веществ с серой:



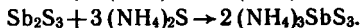
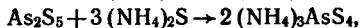
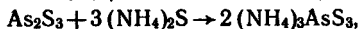
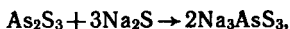
S_4N_4 — взаимодействие серы с жидким NH_3 :



Химические свойства. Все соединения элементов группы VA с серой, кроме Bi_2S_3 и S_4N_4 , являются тиоангидридами. Им соответствуют неустойчивые тиокислоты состава $\text{H}_3\text{Э}^{\text{III}}\text{S}_3$ и $\text{H}_3\text{Э}^{\text{V}}\text{S}_4$, разлагающиеся в момент образования при действии сильных кислот на тиосоли:

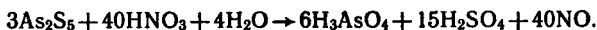


Сульфиды P, As, Sb образуют тиосоли при взаимодействии с сульфидами щелочных металлов и сульфидом аммония:



Bi_2S_3 в сульфиде аммония не растворяется.

Сульфиды As, Sb, Bi не растворяются в кислотах, не являющихся окислителями, и растворяются в концентрированных кислотах-окислителях:

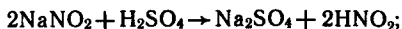


17.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Гидроксиды. Для всех элементов группы VA известны гидроксиды, отвечающие степеням окисления +3 и +5 (кроме Bi); для P — также степеням окисления +1 и +4. В табл. 17.4 приведены некоторые свойства гидроксидов, имеющих наибольшее практическое значение.

Все рассматриваемые гидроксиды, кроме гидроксидов Sb (III, V) и Bi (III), хорошо растворимы в воде. Гидроксиды Sb (III, V) имеют неопределенный состав: $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; метафосфорная кислота — полимерное соединение. HNO_2 и H_3AsO_3 неустойчивы, существуют только в разбавленных водных растворах. Висмутовые кислоты в свободном виде не получены.

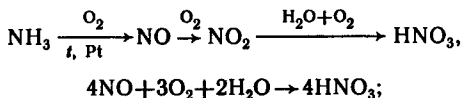
Способы получения. HNO_2 — 1) действие сильных кислот на нитриты:



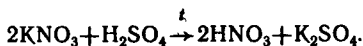
2) по реакции



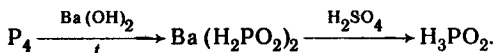
HNO_3 — *промышленный* способ: аммиачный (основной). Основан на окислении NO, получаемом из NH_3 , в NO_2 и превращении последнего в HNO_3 . Схема процесса:



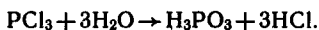
лабораторный способ: действие концентрированной H_2SO_4 на нитрат калия:



H_3PO_2 — по схеме



H_3PO_3 — гидролиз хлорида P (III):



H_3PO_4 — *промышленные* способы: 1) разложение фосфорита H_2SO_4 :

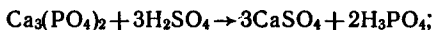
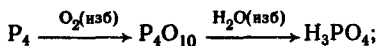


Таблица 17.4. Некоторые свойства гидроксидов элементов группы VA

Степень окисления элемента	Гидроксид	Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Кислотно-основные свойства	Название водного раствора гидроксида	Константа диссоциации, K_1
+1	H_3PO_2	Бесцветные кристаллы	Кислота средней силы	Фосфорноватистая кислота	$8,5 \cdot 10^{-2}$
+3	HNO_2	Существует только в растворе	То же	Азотистая кислота	$5 \cdot 10^{-4}$
	H_3PO_3	Бесцветные кристаллы	» »	(Орто) фосфористая кислота	$8 \cdot 10^{-3}$
	H_3AsO_3	Существует только в растворе	Амфотеры с усилением основных свойств	(Мета) мышьяковистая кислота	$K_x = 6 \cdot 10^{-10}$
	$xSb_2O_3 \times yH_2O$	Твердое вещество. Белый		Гидроксид Sb(III)	—
	$Bi(OH)_3$	То же	Слабое основание	Гидроксид Bi(III)	—
+5	HNO_3	Бесцветная жидкость	Сильная кислота	Азотная кислота	—
	$(HPO_3)_n$	Стекловидная масса. Белый	Кислоты средней силы	Полиметафосфорные	—
	$H_4P_2O_7$	Бесцветные кристаллы	То же	Дифосфорная кислота	$3 \cdot 10^{-2}$
	H_3PO_4	То же	» »	(Орто) фосфорная кислота	$7 \cdot 10^{-3}$
	H_3AsO_4	» »	» »	(Орто) мышьяковая кислота	$6 \cdot 10^{-3}$
	$xSb_2O_5 \times yH_2O$	Твердое вещество. Белый	Слабая кислота	Сурьмяная кислота	—

Примечание. Стрелками внутри таблицы показаны направления усиления кислотных свойств.

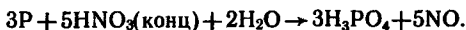
2) по схеме



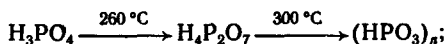
лабораторные способы: 1) взаимодействие P_4O_{10} с водой:



2) окисление P концентрированной HNO_3 :



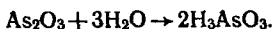
$H_4P_2O_7$, $(HPO_3)_n - 1$) по схеме



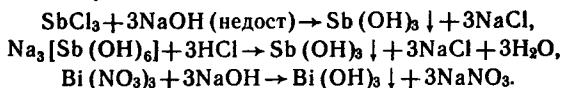
2) по реакции



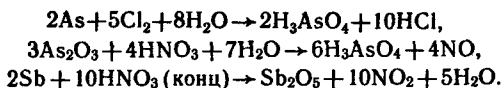
H_3AsO_3 — по реакции



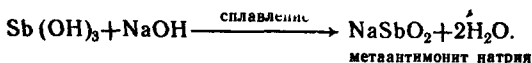
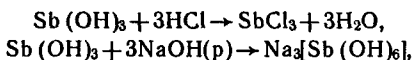
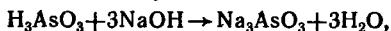
$Sb(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ — действие кислот и щелочей на соответствующие соединения $Sb(III)$ и $Bi(III)$:



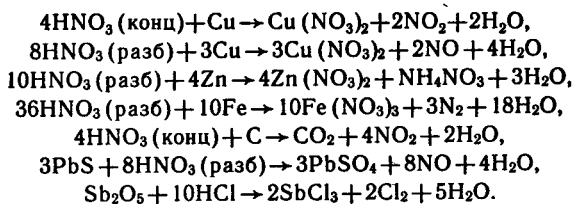
H_3AsO_4 , $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ — окисление As, Sb или их соединений сильными окислителями:



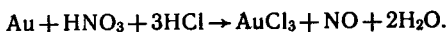
Химические свойства. Кислотный характер гидроксидов, как и оксидов, выражен обычно тем сильнее, чем меньше атомный номер элемента и выше его степень окисления: HNO_3 — сильная кислота, $Bi(OH)_3$ — основание, H_3AsO_3 и $Sb(OH)_3$ — слабые амфотеры с преобладанием кислотных свойств у H_3AsO_3 и основных у $Sb(OH)_3$:



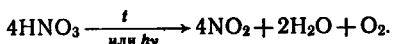
HNO_3 и $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ — сильные окислители; HNO_3 окисляет почти все металлы (кроме благородных) и неметаллы; концентрированная HNO_3 на холоде «пассивирует» Al , Fe , Cr , Co , Ni в результате образования пленки малорастворимых оксидов; продукты восстановления HNO_3 зависят от ее концентрации, природы восстановителя, температуры; активные металлы восстанавливают разбавленную HNO_3 до NH_4NO_3 :



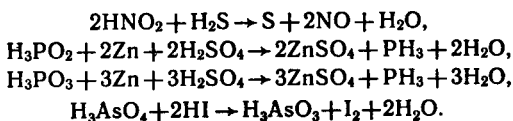
Смесь HNO_3 и HCl (1 : 3) — *царская водка* — растворяет Au и платиновые металлы:



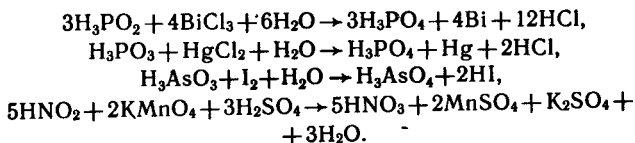
HNO_3 неустойчива, на свету и при нагревании частично разлагается:



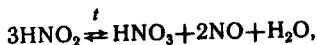
HNO_2 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3AsO_4 восстанавливаются при действии сильных восстановителей:

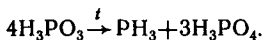
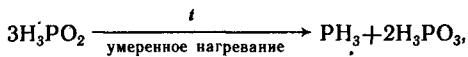


H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3AsO_3 — сильные восстановители, H_3PO_2 — более сильный восстановитель, чем H_3PO_3 ; HNO_2 окисляется при действии сильных окислителей:



HNO_2 , H_3PO_2 , H_3PO_3 при нагревании диспропорционируют:





Производные гидроксидов. Среди них наибольшее практическое значение имеют соли азотистой (нитриты), азотной (нитраты) и фосфорной (одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты) кислот. Все нитриты, кроме AgNO_2 , и нитраты хорошо растворимы в воде, фосфаты, кроме однозамещенных и солей щелочных металлов и аммония, в воде нерастворимы.

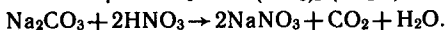
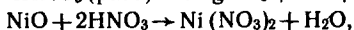
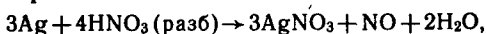
Способы получения. Нитриты — 1) действие N_2O_3 на гидроксиды:



2) восстановление нитратов:



Нитраты — действие HNO_3 на металлы, оксиды, гидроксиды, карбонаты:

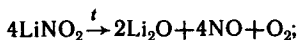


Фосфаты являются распространенными природными соединениями.

Химические свойства. Все нитриты, нитраты и фосфаты, кроме трехзамещенных, при прокаливании разлагаются. Нитриты щелочных металлов разлагаются при температурах выше температуры плавления.

Различные случаи термического разложения нитритов:

1) нитриты щелочных металлов:

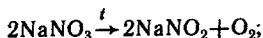


2) нитриты других металлов:

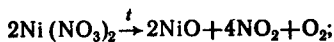


Различные случаи термического разложения нитратов:

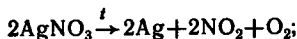
1) нитраты щелочных металлов:



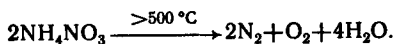
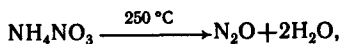
2) нитраты щелочноземельных и тяжелых металлов (их оксиды термически устойчивы):



3) нитраты благородных и полублагородных металлов (их оксиды термически нестойки):

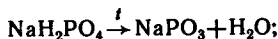


4) продукты термического разложения нитрата аммония зависят от температуры:

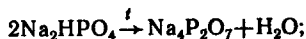


Различные случаи термического разложения фосфатов:

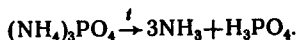
1) первичные (однозамещенные) фосфаты:



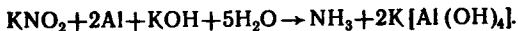
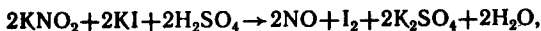
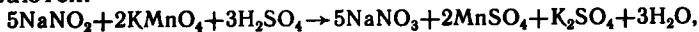
2) вторичные (двухзамещенные) фосфаты:



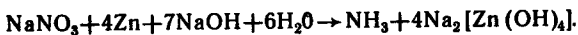
3) третичные (трехзамещенные) фосфаты. Разлагается только фосфат аммония:



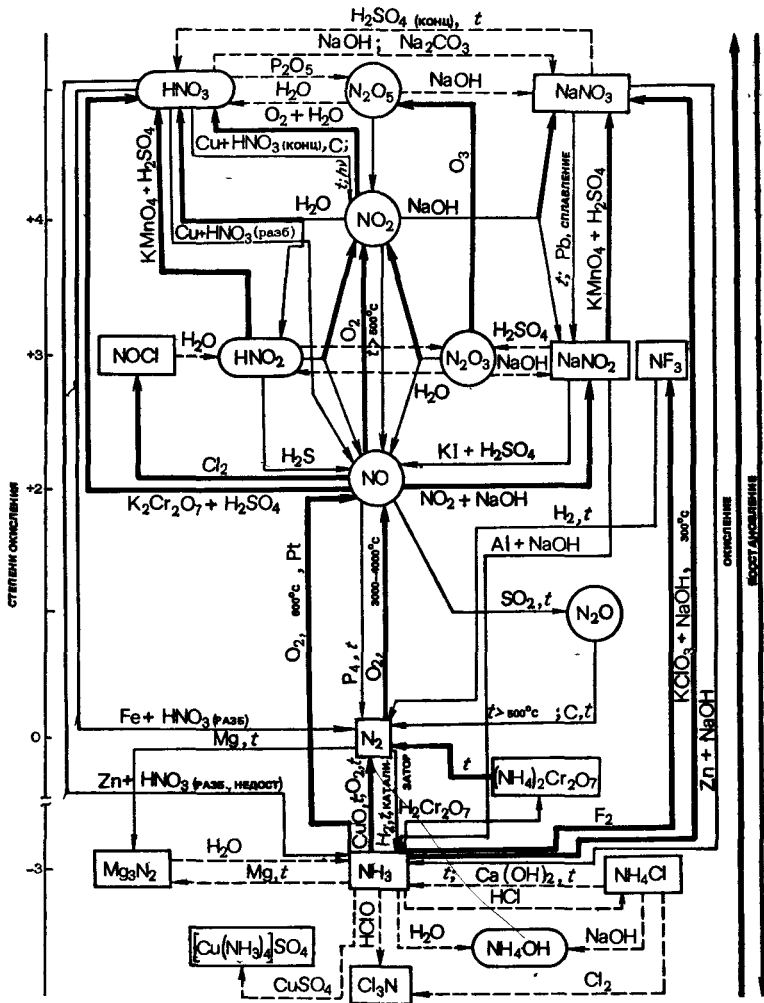
Нитриты, как и HNO_2 , окисляются и восстанавливаются:



Нитраты в расплавленном состоянии — сильные окислители. В растворах нитраты восстанавливаются активными восстановителями в щелочной среде:

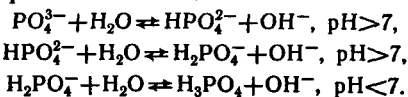


В водных растворах нитриты и растворимые фосфаты гидролизуются. Реакция среды при гидролизе первичных



Р и с. 17.1. Взаимопревращения основных соединений азота

фосфатов щелочных металлов кислая, вторичных — слабощелочная, третичных — щелочная:



Кислая среда при гидролизе первичных фосфатов щелочных металлов обусловлена тем, что $K_{\Gamma} \text{H}_2\text{PO}_4^- < K_{\text{H}_2\text{PO}_4}$.

На рис. 17.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений (на примере азота).

17.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

N_2 используется для синтеза NH_3 и производства HNO_3 , из которых получают большое количество разнообразных химических соединений: азотные удобрения, взрывчатые, органические вещества и т. д. Азот применяется также для проведения синтезов в инертной среде.

P используют для получения P_2O_5 , H_3PO_4 , в производстве спичек, в органических синтезах. P, As, Sb, Bi входят в состав сплавов.

Соединения азота и его аналогов применяются также в производстве удобрений (соединения азота и фосфора), моющих средств (фосфаты, полифосфаты), для синтеза элементоорганических соединений, обладающих биологической активностью (PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PH_3), для борьбы с сельскохозяйственными вредителями (соединения As), в полупроводниковой технике (GaAs , InSb , InAs , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и др.).

Роль азота и фосфора в жизни клеток и организмов исключительно велика. Они входят в состав ДНК — важнейших органических соединений, с помощью которых осуществляются синтез белка и передача наследственных признаков. Фосфор входит в активные группы ферментов, переносчиков водорода, а также в молекулы веществ, аккумулирующих энергию процессов обмена. Важную роль для жизнедеятельности организмов играют цикл азота в природе и фосфатный цикл.

Белый фосфор и многие другие соединения фосфора высокотоксичны. Токсичны и многие соединения азота. Фосфаты нетоксичны.

Мышьяк важен для некоторых форм жизни, включая человека. Биологическая роль сурьмы и висмута отсутствует.

Соединения As, Sb очень ядовиты, особенно со степенью окисления +3. Наибольшей токсичностью обладают соединения мышьяка в степени его окисления +3; очень опасен и гидрид мышьяка AsH_3 . Однако очень малые дозы мышьяка стимулируют кроветворение и благотворно влияют на общее состояние организма.

Глава 18. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIA

Символ элемента	O	S	Se	Te	Po
Русское название	Кислород	Сера	Селен	Теллур	Полоний
Латинское название	Oxygenium	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
Год открытия	1772—1774	Известен с древних времен	1817	1782	1898
Автор открытия	К. Шееле, Д. Ж. Пристли	—	Й. Берцелиус	Ф. Мюллер	П. Кюри и М. Склодовская-Кюри
Содержание в земной коре, массовая доля, %	47,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$(2 \cdot 10^{-14})$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	В свободном состоянии находится в атмосферном воздухе; в связанном виде входит в состав H_2O , SiO_2 , силикатов и алюмосиликатов и всех веществ, из которых построены живые организмы	Самородная сера; в вулканических газах в виде H_2S и SO_2 ; сульфиды и полисульфиды — FeS_2 (пирит), PbS (свинцовый блеск), ZnS (цинковая обманка); сульфаты — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс); $Na_2SO_4 \cdot XH_2O$ (глауберова соль)	В виде примесей селенидов в сульфидных рудах — FeS_2 , $CuFeS_2$ (халькопирит), ZnS	Сопутствующий компонент в минералах золота в виде соединений золота и серебра — $AuAgTe_4$ (сильванит); Ag_2Te (гесцит)	В минералах урана и тория как продукт радиоактивного распада

18.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	O	S	Se	Te	Po
Атомный номер	8	16	34	52	84
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, % в природной смеси)	16(99,759) 17(0,037) 18(0,204)	32(95,018) 33(0,75) 34(4,215) 36(0,017)	74(0,87) 76(9,02) 77(7,58) 78(23,52) 80(49,82) 82(9,19)	120(0,089) 122(2,46) 123(0,87) 124(4,61) 125(6,99) 126(18,71) 128(33,79) 130(34,49)	Стабильных изотопов не имеет. 210* — наиболее устойчивый из природных изотопов
Относительная атомная масса	15,9994	32,066	78,96	127,60	208,9824
Ковалентный радиус атома, нм	0,073	0,102	0,116	0,136	0,146
Металлический радиус атома, нм	—	0,127	0,140	0,160	0,176

Радиус иона, нм, Z^{2-} ** Z^{4+} Z^{6+}	0,140 — —	0,184 0,037 0,029	0,198 0,050 0,035	0,221 0,097 (0,056)	— — —
Первый потенциал ионизации, В	13,6182	10,3601	9,752	9,010	8,43
Сродство к электрону, эВ	1,467	2,0772	2,0201	1,96	1,32
Электроотрицательность	3,50	2,60	2,48	2,01	1,76
Степени окисления элемента в соединениях***	-1, -2, +2	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4

* Радиоактивный изотоп.

** Здесь и далее в гл. 18 $Z=O, S, Se, Te, Po$.

*** Наиболее характерные степени окисления выделены.

18.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	O	S	Se	Te	Po
Аллотропные формы, устойчивые при обычных условиях	Кислород, озон	α -S (ромбическая (серы))	γ -Se (гексагональ- ный, или се- рый, селен)	β -Te (гексагональ- ный теллур)	α -Po
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветный или синий газ	Кристаллическое вещество. Желтый	Кристаллическое вещество с металлическим блеском. Серый	Металлоподобное кристаллическое вещество. Серебристо-белый	Мягкий металл. Серебристо-белый
Кристаллическая решетка	—	Молекулярная ромбическая	Цепная молекулярная гексагональная	Цепная молекулярная гексагональная	Атомная кубическая
Состав молекул	O ₂ , O ₃	S ₈	Se _∞	Te _∞	—
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	1,429**	2,070	4,790	6,240	9,320
Температура плавления $t_{пл}$, °C	-218,2	113	217	449,7	254

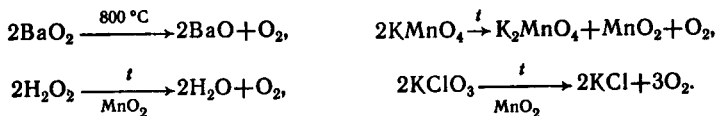
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C	-182,812	444,824	685,1	990	962
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	—	$1,91 \cdot 10^{21}$	$8,0 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	—
Относительная электропроводность* (Hg—1)	—	$5 \cdot 10^{-22}$	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	249,36	273,10	206,83	—	144,44
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	205,2	31,90	42,49	49,46	62,76
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	918,0	704,8	321,2	202	125
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $\Xi + 2e^- = \Xi^{2-}$ $\Xi^{2+} + 2e^- = \Xi$ $H_2O + 4H^+ + 4e^- = \Xi + 3H_2O$ $\Xi O_3^- + 3H_2O + 4e^- = \Xi + 6OH^-$	1,229 — — —	— -0,48 — 0,450 -0,66	— -0,92 — 0,740 -0,366	— -1,143 0,40 0,588 -0,57	— ≈ 1,4 0,651 — -0,49

* Данные приведены для температуры 298 К

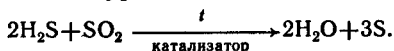
** Данные указаны для газообразного состояния, г/л (273 К), все — для кислорода.

Способы получения. O_2 — промышленные: 1) ректификация жидкого воздуха. Сначала улетучивается азот, так как его $t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$;

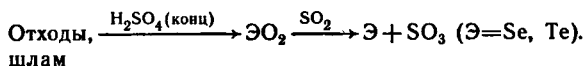
2) электролиз воды (является побочным продуктом);
лабораторные: реакции внутримолекулярного окисления-восстановления солей кислородсодержащих кислот и оксидов или диспропорционирования пероксидов:



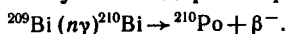
S — 1) выплавка самородной серы с последующей очисткой путем плавления и перегонки (основной способ);
 2) из газов металлургических и коксовых печей:



Se, Te — переработка отходов производства серной кислоты и анодного шлама, образующегося при электролитической очистке цветных металлов:



Po — 1) электрохимическое восстановление растворов соединений, выделенных при переработке урановых руд;
 2) облучение висмута в ядерных реакторах:



От Bi полоний отделяется возгонкой или различными химическими методами.

Химические свойства. Кислород обладает высокой химической активностью. Он взаимодействует непосредственно со всеми простыми веществами, кроме галогенов, благородных металлов Ag, Au, Pt и благородных газов, образуя оксиды. Наиболее активные щелочные металлы (K, Rb, Cs) образуют при этом надпероксиды ЭO_2 , а Na — пероксид Na_2O_2 . Кислород окисляется только при взаимодействии с F_2 .

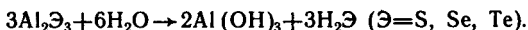
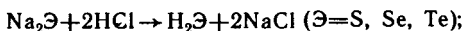
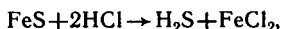
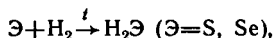
В отличие от кислорода S, Se, Te, Po могут окисляться и восстанавливаться. При умеренном нагревании они активно взаимодействуют со многими простыми веществами (водород, неметаллы), при сплавлении — со многими металлами, довольно легко окисляются кислородом и

18.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

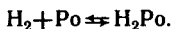
Соединения с водородом. Простые соединения с водородом $H_2Э$ — ядовитые газы, кроме H_2O и H_2Po , с неприятным запахом. Температуры плавления и кипения повышаются в ряду $H_2S—H_2Po$ (табл. 18.1). Термическая устойчивость молекул в ряду $H_2O—H_2Po$ падает, реакции разложения обратимы. Температуры плавления и кипения, плотность воды не подчиняются общей закономерности изменения этих свойств в ряду $H_2S—H_2Po$. Аномальные свойства воды связаны с малым размером молекул H_2O и образованием водородных связей между ними.

Известны высшие водородные соединения: для серы — сульфаны (полисульфиды водорода) состава H_2S_n ($n = 2 \div 9$, чаще 2); для кислорода — пероксид водорода H_2O_2 . Все сульфаны — желтые маслянистые жидкости, вязкость которых возрастает с увеличением длины гомоцепи $—S—S—$. Они весьма реакционноспособны. Сведения об H_2O_2 приведены в гл. 19.

Способы получения. H_2S , H_2Se — прямой синтез; H_2S , H_2Se , H_2Te — действие разбавленных кислот или воды на соединения элементов с металлами:



H_2Po — действие соляной кислоты на магний, содержащий следы полония:



Химические свойства. Водные растворы $H_2Э$ ($Э = S, Se, Te$) — слабые двухосновные кислоты. H_2O — очень слабый амфотерный электролит. H_2S и H_2Se образуют кислые и средние, H_2Te — средние соли.

$H_2Э$, кроме H_2O , — сильные восстановители, легко окисляются кислородом воздуха: при обычной температуре в растворах — до простых веществ, при сжигании — до диоксидов:

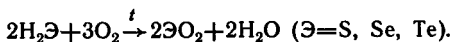
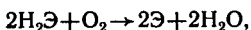


Таблица 18.1. Основные физико-химические характеристики соединений элементов группы VIA с водородом

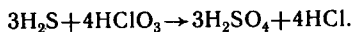
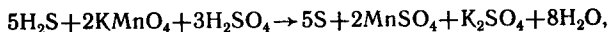
Водородные соединения состава H_2E	H_2O вода (оксид водорода)	H_2S сероводород (сульфид водорода)	H_2Se селеноводород (селенид водорода)	H_2Te теллуридоводород (теллурид водорода)	PoH_2 полониеводород (гидрид полония)
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветная жидкость	Бесцветный газ	Бесцветный газ	Бесцветный газ	Бесцветная жидкость
Температура плавления $t_{пл}$, °C	0,00	-85,6	-65,7	-51	-36
Температура кипения $t_{кип}$, °C	100,00	-60,35	-41,4	-2	35,5
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-285,83	-20,4	29,7	99,7	—
Валентный угол молекулы $<HNH$	105°	92°	91°	90°	—
Длина связи ЭН d (ЭН), нм	0,096	0,133	0,147	0,169	—
Средняя энергия связи ЭН, $\Delta H_{связи}$ кДж/моль	463	347	276	238	—
Константа диссоциации H_2E в водных растворах, K_1	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—

увеличение растворимости в воде

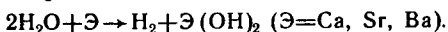
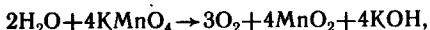
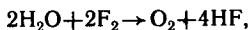
рост восстановительной активности

усиление кислотных свойств

Продукты окисления H_2S в растворах другими окислителями — свободная сера или SO_4^{2-} :



H_2O может окисляться до O_2 при действии сильных окислителей (F_2 , O_3 , MnO_4^- и др.) и восстанавливаться до H_2 при действии сильных восстановителей:

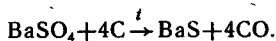
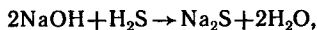


Молекулы H_2O могут выступать в качестве лигандов в аквакомплексах, образовывать кристаллогидраты.

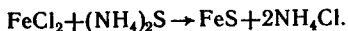
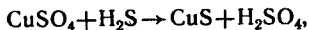
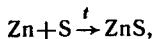
Соединения с металлами. Среди соединений элементов с металлами наибольшее практическое значение имеют соединения кислорода и серы. Сведения о свойствах и способах получения соединений различных металлов с кислородом приведены в соответствующих главах.

Известны два ряда соединений серы с металлами — *сульфиды* и *полисульфиды*. Все сульфиды, исключая сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, нерастворимы в воде. Сульфиды тяжелых металлов окрашены в различные цвета, например CuS , PbS , Ag_2S — черные, ZnS — белый, MnS — телесный, CdS , SnS — желтые, Sb_2S_3 — оранжевый. Окраска полисульфидов меняется от желтой до красной по мере увеличения длины цепи — S—S— .

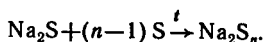
Способы получения. Растворимые сульфиды — нейтрализация щелочей сероводородной кислотой и восстановления сульфатов углем:



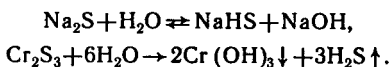
Нерастворимые сульфиды — синтез из простых веществ, а также обменные реакции:



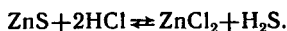
Полисульфиды активных металлов, имеющие наибольшее практическое значение,— взаимодействие S с соответствующими сульфидами (при сплавлении или в концентрированном растворе):



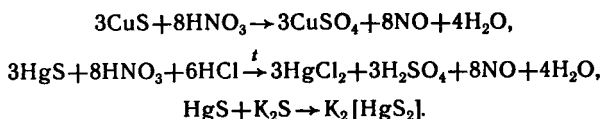
Химические свойства. В водном растворе сульфиды гидролизуются; некоторые из них, например сульфиды Al (III), Fe (III), Cr (III),— необратимо:



Многие нерастворимые в воде сульфиды (например, ZnS, FeS, MnS) растворяются в кислотах-неокислителях:

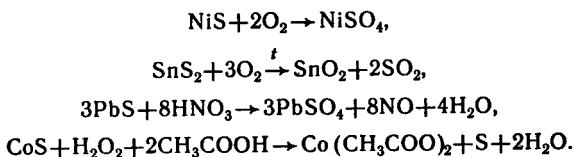


Сульфиды, ПР которых очень мало, нерастворимы в кислотах-неокислителях, но растворимы в концентрированной HNO_3 , например CuS, NiS, царской водке или крепких растворах сульфидов щелочных металлов или аммония, например HgS:

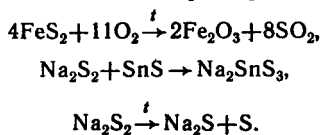


Различная окраска и растворимость сульфидов в различных средах используется в аналитической химии для обнаружения и разделения катионов в растворе.

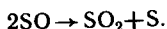
Все сульфиды — восстановители. Продуктами окисления в зависимости от условий являются S, SO_2 , сульфаты:



Полисульфиды могут окисляться и восстанавливаться, способны к реакциям диспропорционирования:



Оксиды. Степени окисления +4 соответствуют диоксиды ЭO_2 , степени окисления +6 — триоксиды ЭO_3 . Соединение PoO_3 неустойчиво. Известен также неустойчивый оксид серы (II) SO — бесцветный газ, разлагающийся уже при комнатной температуре:



SeO_2 , TeO_2 , SeO_3 , TeO_3 в обычных условиях имеют полимерное строение. Ниже приведены некоторые характеристики оксидов:

Степень окисления элемента +4

Оксид	SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	бесцветный газ	твердое вещество. Белый	твердое вещество. Белый	кристаллическое вещество. Желтый
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	-75	возгоняется при 337 °C	733	разлагается при 500 °C
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	296,8	225	322	—

уменьшение растворимости в воде

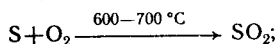
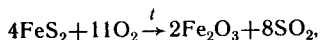
ослабление кислотных свойств

рост восстановительной активности

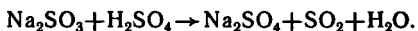
Степень окисления элемента +6

Оксид	SO_3	SeO_3	TeO_3
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	бесцветная летучая жидкость	твердое вещество. Белый	твердое вещество. Желтый
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	16,8 (γ -форма SO_3)	121	разлагается при 400 °C
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	439	173	—

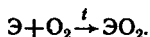
Способы получения. SO_2 — промышленные: 1) обжиг сернистых руд или сжигание серы:



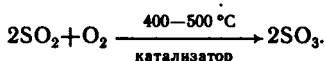
лабораторный: 2) действие сильных кислот на сульфиты:



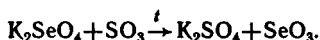
SeO_2 , TeO_2 — синтез из простых веществ:



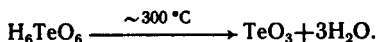
SO_3 — окисление SO_2 в присутствии катализатора (Pt, оксиды ванадия, оксиды азота):



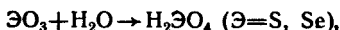
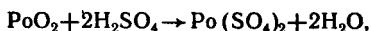
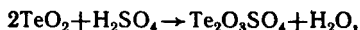
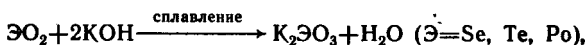
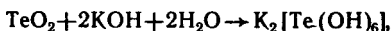
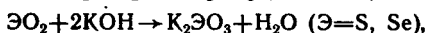
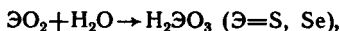
SeO_3 — кипячение K_2SeO_4 с SO_3 :



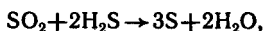
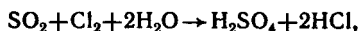
TeO_3 — обезвоживание гексаоксотеллурата (VI) воды:



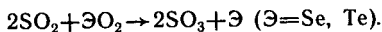
Химические свойства. SO_2 , SeO_2 , ЭO_3 — кислотные оксиды; TeO_2 и PoO_2 обладают амфотерными свойствами. Оксиды Te (IV, VI) и PoO_2 в воде практически нерастворимы, реагируют со щелочами, PoO_2 — только при сплавлении, TeO_2 и PoO_2 реагируют также с кислотами:



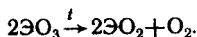
ЭO_2 в зависимости от условий могут окисляться и восстанавливаться; для них характерны реакции диспропорционирования:



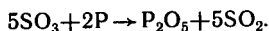
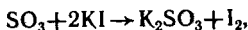
Для SeO_2 и TeO_2 в отличие от SO_2 в большей степени выражены окислительные свойства:



ЭO_3 при нагревании разлагаются по схеме



SeO_3 и SO_3 проявляют сильные окислительные свойства:



18.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Гидроксиды. Оксидам ЭO_2 и ЭO_3 соответствуют гидроксиды состава $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{H}_2\text{ЭO}_4$, TeO_3 — гидроксид H_6TeO_6 . Все гидроксиды, кроме H_2TeO_3 и H_6TeO_6 , хорошо растворимы в воде, устойчивы, кроме H_2SO_3 . H_2TeO_3 и H_2SO_3 существуют только в разбавленных водных растворах. H_2TeO_3 склонен к полимеризации из концентрированных растворов. При действии сильных кислот на триоксотеллулаты (IV), или *теллуриды* ($\text{Me}_2^{\text{I}}\text{TeO}_3$), выпадает осадок переменного состава $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ниже приведены формулы и некоторые свойства гидроксидов элементов группы VIA со степенями окисления +4 и +6:

Степень окисления элемента +4

Гидроксид	H_2SO_3 триоксосульфат(IV) водорода	H_2SeO_3 триоксоселенат(IV) водорода	H_2TeO_3 триоксотеллулат(IV) водорода
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	неустойчив	твердое вещество. Белый	твердое вещество. Белый
Водные растворы	сернистая кислота	селенистая кислота	теллуристая кислота
	ослабление кислотных свойств \longrightarrow		

Константа диссоциации $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ в водных растворах, K_1

$2 \cdot 10^{-2}$

$2 \cdot 10^{-3}$

$3 \cdot 10^{-6}$

Степень окисления элемента +6

Гидроксид

H_2SO_4
тетраоксо-
сульфат(VI)
водорода

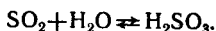
H_2SeO_4
тетраоксесе-
ленат(VI)
водорода

H_6TeO_6
гексаоксо-
теллулат(VI)
водорода

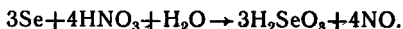
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	бесцветная маслянистая жидкость	кристаллическое вещество. Белый	кристаллическое вещество. Белый
Температура плавления $t_{пл}$, °C	10	62,4	136
Водные растворы	серная кислота	селеновая кислота	теллуровая кислота

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
 рост окислительной активности

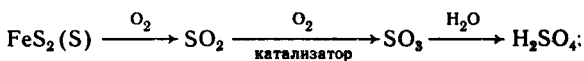
Способы получения. H_2SO_3 в водном растворе — растворение SO_2 в воде:



H_2SeO_3 , H_2TeO_3 — окисление Se и Te концентрированной HNO_3 :

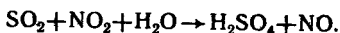
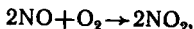


H_2SO_4 — технические способы получения основаны на окислении SO_2 в SO_3 и превращении последнего в кислоту. Схема получения:

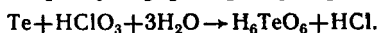


1) контактный способ: катализатор — Pt, платинированный асбест или оксиды ванадия. Кислота получается любой концентрации, с малым содержанием примесей. SO_3 поглощается концентрированной H_2SO_4 , образуется *олеум*. Концентрированную (98 %) H_2SO_4 получают смешиванием олеума с разбавленной H_2SO_4 ;

2) нитрозный способ: катализатор — оксиды азота. Конечный продукт содержит 78 % H_2SO_4 :



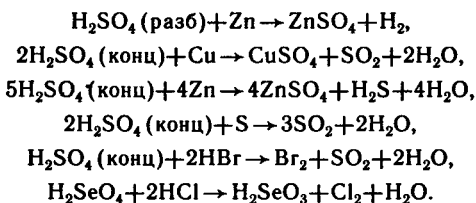
H_2SeO_4 , H_6TeO_6 — окисление сильными окислителями простых веществ или соединений Э (IV):



Химические свойства. Водные растворы гидроксидов H_2EO_3 (кроме H_2TeO_3), H_2EO_4 , H_6TeO_6 — кислоты. Теллуристая кислота H_2TeO_3 амфотерна. H_2SO_4 в разбавлен-

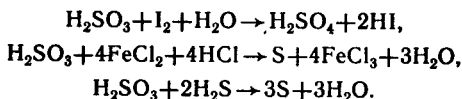
ных растворах ($c \leq 10^{-5}$ моль/л) и H_2SeO_4 — сильные кислоты; H_2SO_3 , H_2SeO_3 — кислоты средней силы; H_2TeO_3 , H_6TeO_6 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$) — слабые кислоты.

H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 — сильные окислители; в случае серной кислоты окислительными свойствами обладают ее концентрированные растворы. Окислительные свойства наиболее сильно выражены у H_2SeO_4 .

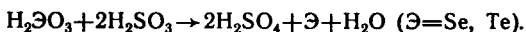


Смесь H_2SeO_4 и HCl — сильнейший окислитель, растворяет Au и Pt .

H_2SO_3 проявляет восстановительные свойства; при действии сильных восстановителей восстанавливается:



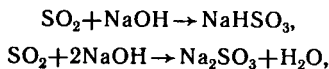
Для H_2SeO_3 и H_2TeO_3 в отличие от H_2SO_3 в большей степени характерны окислительные свойства:

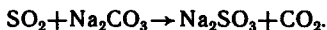
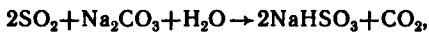


Сульфиты и сульфаты. Среди производных гидроксидов наибольшее практическое значение имеют соли сернистой кислоты — *сульфиты*, или триоксосульфаты (IV), и серной кислоты — *сульфаты*, или тетраоксосульфаты (VI).

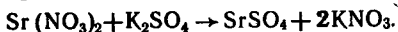
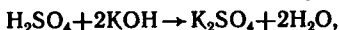
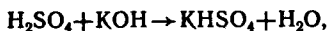
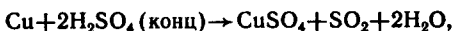
Сульфиты и сульфаты, как правило, — бесцветные или белые кристаллические вещества. Сульфиты нерастворимы в воде, исключение составляют сульфиты щелочных металлов и гидросульфиты состава $\text{Me}(\text{HSO}_3)_2$. Сульфаты, кроме сульфатов Ca , Sr , Ba , Pb , Ag , хорошо растворимы. Растворимые сульфаты из водных растворов обычно выделяются в виде кристаллогидратов, часто окрашенных, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Способы получения. Сульфиты — взаимодействие SO_2 с растворами щелочей или карбонатов:

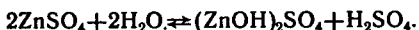
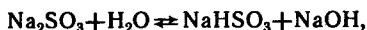




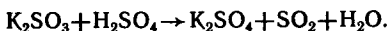
Сульфаты — окисление металлов H_2SO_4 ; окисление сульфидов; нейтрализация H_2SO_4 основаниями и оксидами; обменные реакции:



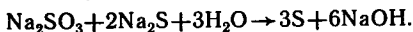
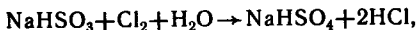
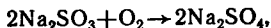
Химические свойства. Растворимые в воде сульфиты, сульфаты слабых оснований гидролизуются:



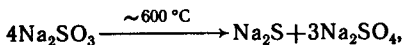
При действии сильных кислот сульфиты разлагаются:



Водные растворы сульфитов обладают восстановительными свойствами; при действии сильных восстановителей сульфиты проявляют окислительные свойства:

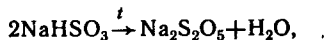


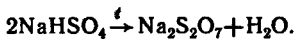
При нагревании сульфиты диспропорционируют; сульфаты разлагаются с образованием SO_3 :



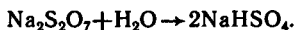
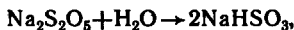
При высокой температуре SO_3 разлагается на SO_2 и O_2 . Термическая устойчивость сульфатов увеличивается с ростом активности металла.

При термическом разложении гидросульфитов образуются дисульфиты, гидросульфатов — дисульфаты:

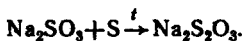




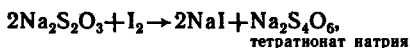
При растворении в воде дисульфиты переходят в гидросульфиты, дисульфаты — в гидросульфаты:



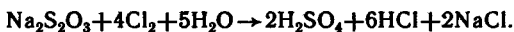
При нагревании раствора Na_2SO_3 с S образуется соль тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — *тиосульфат* натрия:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко разлагается кислотами ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ неустойчива), является сильным восстановителем:

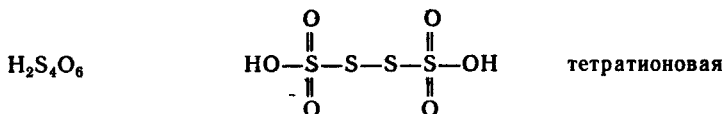
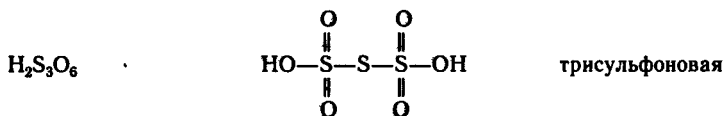
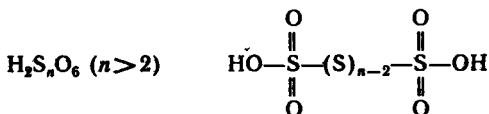


тетратионат натрия

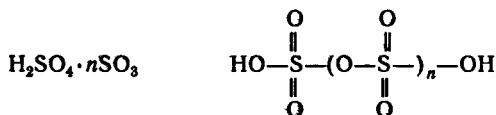


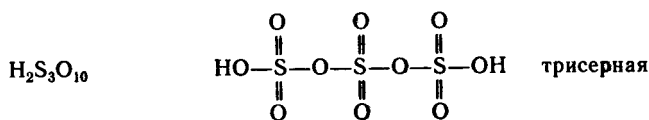
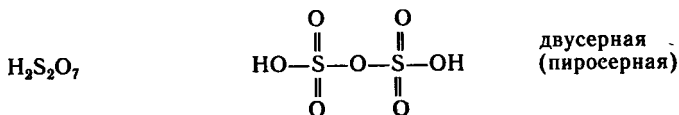
Другие кислородсодержащие кислоты серы. Кроме H_2SO_3 и H_2SO_4 сера образует и ряд других кислот:

Полиитиноновые кислоты

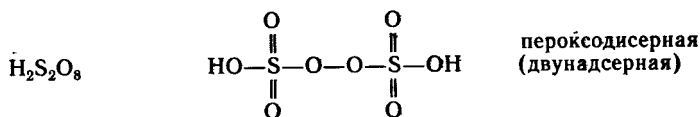
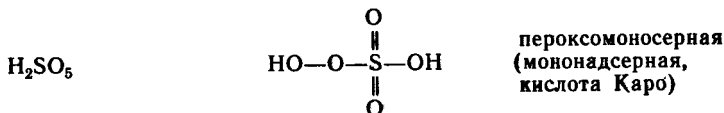


Полисерные кислоты



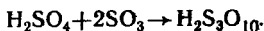
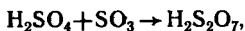


Пероксокислоты

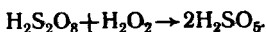
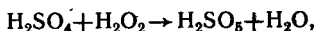


Способы получения. $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ — взаимодействие H_2SO_3 с H_2S (являются промежуточными продуктами).

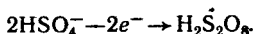
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ — растворение SO_3 в серной кислоте (*олеум*):



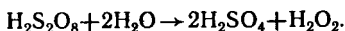
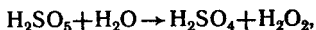
H_2SO_5 — действие 100%-го H_2O_2 на H_2SO_4 или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



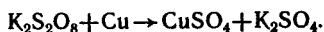
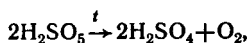
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — электролиз H_2SO_4 или гидросульфатов:



Химические свойства. Полисерные кислоты и пероксокислоты легко взаимодействуют с водой:



Пероксокислоты термически нестойки; кислоты и их соли — очень сильные окислители:



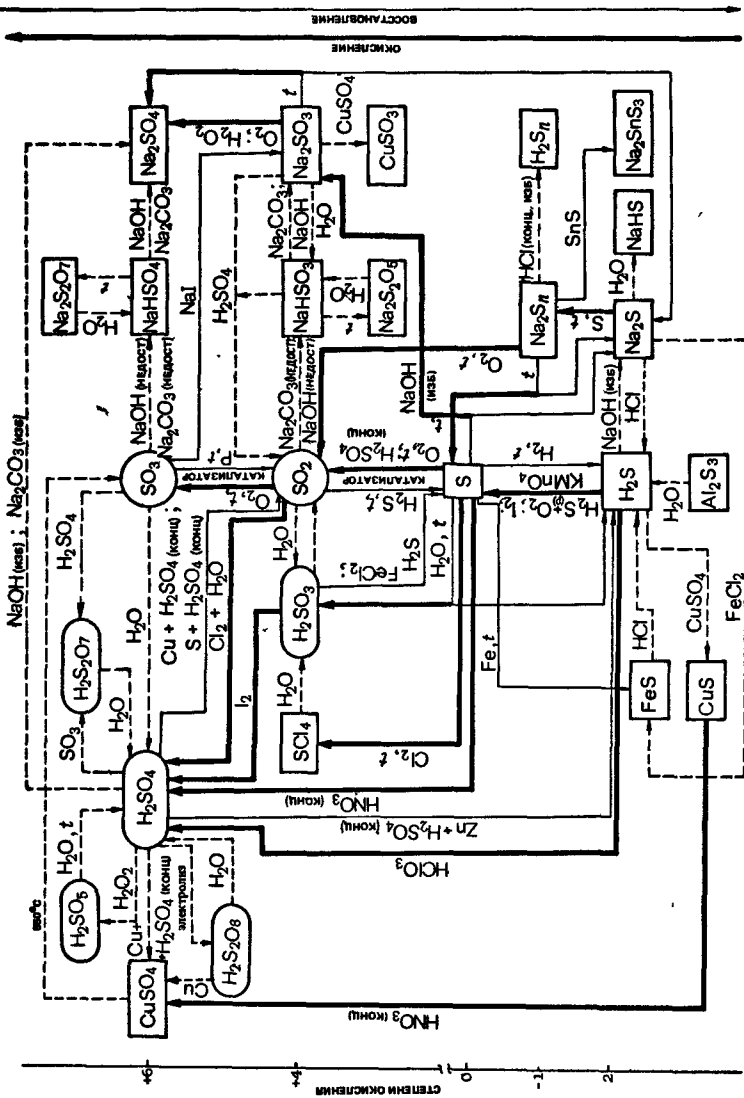


Рис. 18.1. Взаимопревращения основных соединений серы

На рис. 18.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений (на примере серы).

18.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Кислород используется в химической промышленности для получения HNO_3 и H_2SO_4 , пероксидов металлов, в органическом синтезе, в черной металлургии для выплавки чугуна и стали, для резки и сварки металлов. Жидкий кислород применяется для изготовления взрывчатых смесей. Серу используют в производстве H_2SO_4 , для вулканизации каучука, как инсектицид в сельском хозяйстве, в органическом синтезе.

Se находит применение для изготовления фотоэлементов и выпрямителей, оптических и сигнальных приборов, в стекольной промышленности.

Te применяется как добавка к различным сплавам, улучшающая их механические свойства.

H_2SO_4 — важнейший продукт химической промышленности. Большинство химических соединений получается при прямом или косвенном ее участии. Серная кислота используется в производстве HCl , CH_3COOH , фосфорных удобрений, взрывчатых веществ, органических красителей, лекарственных препаратов, для очистки нефтепродуктов, в гидрометаллургии, органическом синтезе и т. д.

Соединения кислорода, S и ее аналогов используются также в производстве светящихся красок (сульфиды), в целлюлозной промышленности (NaHSO_3 , NH_4HSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), в органическом синтезе (SeO_2), в фотографии ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), в качестве окислителей (пероксиды металлов, H_2O_2) и восстановителей (H_2S , сульфиды металлов, Na_2SO_3). Селениды и теллуриды (ZnSe , PbSe , CdTe , HgTe , PbTe) применяются как полупроводники.

Кислород входит в состав ДНК. Его биологическая роль в значительной степени определяется способностью прочно связывать электроны. В состав пищи организмов входят вещества, в молекулах которых электроны находятся на более высоком энергетическом уровне, чем в кислороде. Поэтому переход электронов от пищевых веществ к кислороду доставляет организму энергию, необходимую для движения, химических синтезов и др. Кислород в виде O_2 нетоксичен. Токсичен озон. При концентрации его в воздухе больше чем $1:10^{-6}$ он сильно раздражает слизистые оболочки и представляет опасность для жизни.

Сера важна для всех живых организмов. Она входит в состав важнейших аминокислот: цистеина, глутатиона и др. Цистеин является составной частью белковых молекул и играет важную роль в процессах переноса водорода в клетках.

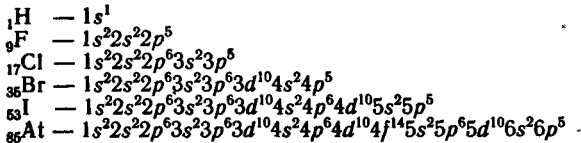
Селен важен для некоторых форм жизни, включая человека. Биологическая роль теллура и полония отсутствует.

Соединения Se, Te и Po токсичны. Токсичность Po связана с его радиоактивностью.

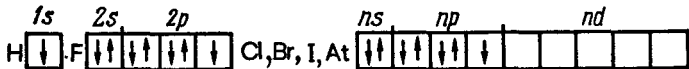
Глава 19. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIA

Символ элемента	H	F	Cl	Br	I	At
Русское название	Водород	Фтор	Хлор	Бром	Иод	Астат
Латинское название	Hydrogenium	Fluorium	Chlorum	Bromum	Iodium	Astatium
Год открытия	1766	1771	1774	1826	1811	1940
Автор открытия	Г. Кавендиш	К. Шееле	К. Шееле	А. Балар	Б. Куртуа	Д. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре
Содержание в земной коре, массовая доля, %	1,0	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	В свободном состоянии в небольших количествах содержится в вулканических и некоторых природных газах. Входит в состав H_2O , бурых и каменных углей, нефти, глины, животных и растительных организмов, ряда минералов	CaF_2 (плавиковый шпат); $Na_3 [AlF_6]$ (криолит); $Ca_3F (PO_4)_3$ (фтороапатит)	NaCl (каменная соль); KCl (сильвин); NaCl·KCl (сильвинит); KCl·MgCl ₂ ·xH ₂ O (карналлит)	В виде бромидов (NaBr, KBr, MgBr ₂) в отложениях хлоридов	KIO ₃ и KIO ₄ в залежах селитры, подземных буровых водах, в морских растениях	В природе практически не встречается

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



19.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	H	F	Cl	Br	I	At
Атомный номер	1	9	17	35	53	85
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	1 (99,9849) 2 (0,0139) 3*(0,0012)	19 (100)	35 (75, 77) 37 (24, 23)	79 (50, 56) 81 (49, 44)	127 (100)	Стабильных изотопов нет. Наиболее долгоживущий радиоактивный изотоп — 210
Относительная атомная масса	1,00794	18,9984	35,4527	79,904	126,9045	209,9871
Ковалентный радиус атома, нм	0,032	0,073	0,099	0,114	0,133	(0,145)
Радиус иона, нм, Э^{-**} Э^{*+}	0,136 —	0,133 —	0,181 0,027	0,196 0,039	0,220 0,053	0,227 —
Первый потенциал ионизации, В	13,5986	17,4231	12,9678	11,84	10,4514	9,20
Сродство к электрону, эВ	0,7542	3,448	3,614	3,37	3,08	0,145
Электроотрицательность	2,10	4,10	2,83	2,74	2,21	1,96
Степени окисления элемента в соединениях***	—1, +1	—1	—1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	—1, +1, +3, +5, +7	—1, +1, +4, +5, +7	—1, +1, +3, +5, +7

* Радиоактивный изотоп.

** Здесь и далее в гл. 19 Э = H, F, Cl, Br, I, At.

*** Наиболее характерные степени окисления выделены.

19.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	H	F	Cl	Br	I	At
Агрегатное состояние при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки). Цвет	Бесцветный газ	Газ. Желтоватый	Газ. Желто-зеленый	Жидкость. Красно-бурый	Кристаллы (молекулярная ромбическая). Черного-фиолетовый	Кристаллы (молекулярная). Черносиний
Состав молекулы	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	0,08988**	1,696**	3,214**	3,1226	4,93	—
Температура плавления $t_{пл}$, °С	-258,99	-219,47	-100,83	-7,1	113,7	302
Температура кипения $t_{кип}$, °С	-252,72	-187,99	-33,82	58,93	184,5	337
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	—	—	10 ¹⁴	1,3·10 ¹⁷	1,3·10 ¹⁹	—
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	—	—	9,66×10 ⁻¹⁵	7,43×10 ⁻¹⁸	7,43×10 ⁻²⁰	—
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	218,13	79,55	121,21	111,91	106,69	90,85
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль×К)	130,67	202,85	223,1	151,77	116,81	121,42

Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	14208,0	828,0	497,9	473,8	214,5	139,55
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000	2,86	—	—	—	—
$\text{Э}_2 + 2e^- = 2\text{Э}^-$	-2,25	2,86	1,358	1,065	0,536	0,2
$2\text{ЭO}_3^- + 12H^+ + 10e^- = \text{Э}_2 + 6H_2O$	—	—	1,47	1,52	1,195	—
$2H\text{ЭO} + 2H^+ + 2e^- = \text{Э}_2 + 2H_2O$	—	—	1,63	1,595	1,45	0,7

* Данные приведены для температуры 298 К.

** Данные приведены в г/л (273 К).

Химия водорода во многом отличается от химии других элементов, что обусловлено одноэлектронностью атома и отсутствием промежуточных электронных слоев.

По ряду свойств водород похож на щелочные металлы, но в большей степени проявляет сходство с галогенами. Признаки, общие у водорода и галогенов: близкие значения энергий ионизации; двухатомность и ковалентность связи молекул H_2 и G_2 ; отсутствие электрической проводимости; полярность связей в большинстве соединений; сходство галогенидов и гидридов активных металлов; закономерное изменение свойств в ряду $H—At$.

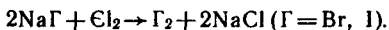
Способы получения. Почти все способы получения свободных галогенов основаны на окислении их отрицательно заряженных ионов различными окислителями или под действием электрического тока.

Промышленные способы получения галогенов:

F_2 — электролиз расплавов $KF \cdot HF$ ($t=250^\circ C$) или $KF \cdot 2HF$ ($t=100^\circ C$);

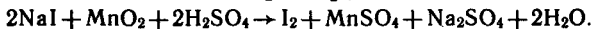
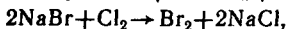
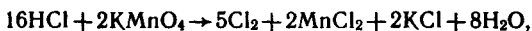
Cl_2 — электролиз водных растворов хлоридов щелочных металлов;

Br_2 , I_2 — окисление бромидов и иодидов природной воды хлором:

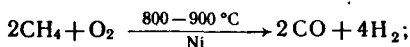
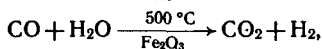
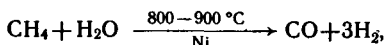


Лабораторные способы получения галогенов:

Cl_2 , Br_2 , I_2 — окисление различными сильными окислителями концентрированной соляной кислоты, бромидов, иодидов:



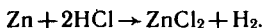
Промышленные способы получения водорода: 1) каталитическое взаимодействие с водяным паром CH_4 и CO , а также неполное окисление углеводородов из природных и коксового газов, продуктов газификации топлива:



2) выделение из газовых смесей с большим содержанием H_2 путем глубокого охлаждения;

3) электролиз водных растворов щелочей:

Лабораторные способы получения водорода: восстановление металлами различных водородсодержащих соединений: воды, кислот, щелочей. Чаще используется взаимодействие разбавленных кислот (HCl , H_2SO_4) с Zn :



Химические свойства. Химическая активность простых веществ галогенов чрезвычайно высока. Они проявляют сильные окислительные свойства, энергично реагируют с металлами, большинством неметаллов, окисляют ряд сложных веществ. Окислительная способность повышается в ряду At_2 — F_2 .

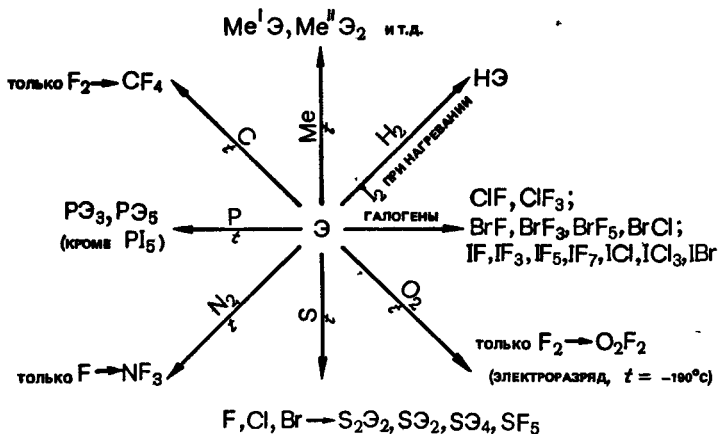
F_2 — один из сильнейших окислителей, с большинством простых веществ реагирует бурно уже при обычной температуре, с некоторыми из них (S , P) — даже при температуре жидкого воздуха (-190°C); окисляет инертные газы (Kr , Xe , Rn) и такие стойкие соединения, как H_2O и SiO_2 .

Br_2 , I_2 , At_2 окисляются при действии сильных окисли-

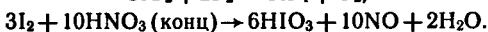
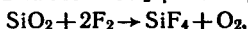
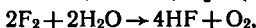
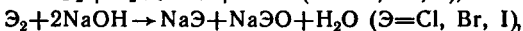
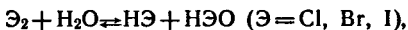
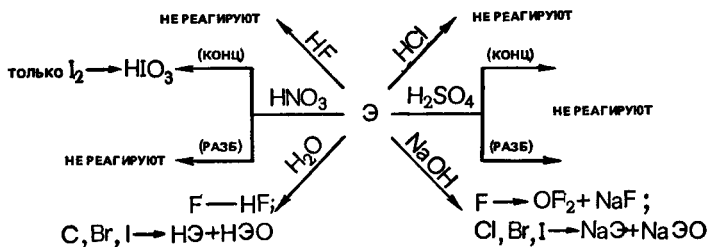
телей, Cl_2 — только при взаимодействии с F_2 . Способность окисляться повышается в ряду $\text{Br}_2, \text{I}_2, \text{At}_2$.

Для $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ характерны реакции диспропорционирования; способность к диспропорционированию в ряду $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ уменьшается.

Реакция галогенов с простыми веществами



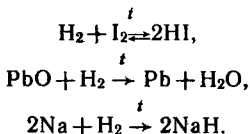
Реакции галогенов с важнейшими реагентами



Водород — неметаллический элемент. Он образует ковалентные соединения (степень окисления водорода положительная) и ионные соединения, содержащие ани-

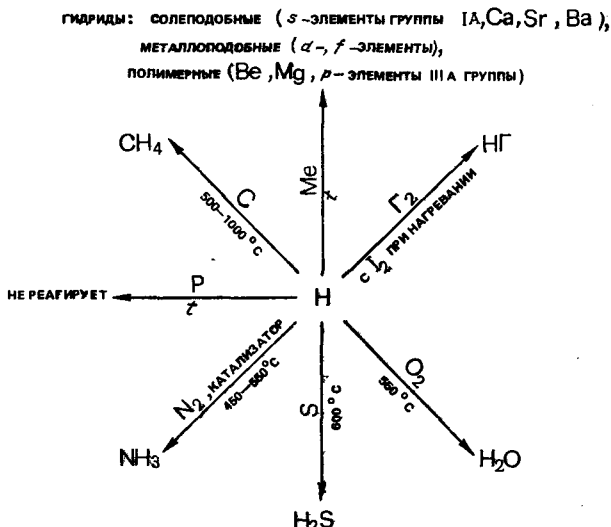
он H^- . Известны также соединения водорода с металлическим типом связи.

При обычных условиях молекулярный водород относительно малоактивен, взаимодействует лишь с наиболее активными неметаллами. При нагревании он взаимодействует с металлами, многими неметаллами, сложными веществами. Водород проявляет восстановительные свойства; при нагревании он восстанавливает металлы из их оксидов, галогенидов, нитратов, неметаллы — из их высших степеней окисления в низшие; при взаимодействии с сильными восстановителями H_2 восстанавливается:



Атомарный водород, получаемый при действии на H_2 тихого электрического разряда при пониженном давлении, обладает высокой химической активностью; при обычных условиях непосредственно соединяется со многими неметаллами (N_2 , P, As, O_2 , S и др.), восстанавливает многие оксиды металлов. Реакционная способность водорода сильно повышается и в момент его выделения из соединений.

Реакция водорода с простыми веществами



19.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения галогенов с водородом. Соединения с водородом HГ — газы (кроме HF), хорошо растворимы в воде; HF — сильно дымящая на воздухе жидкость с резким запахом, ядовитая, в воде растворяется неограниченно. Температуры плавления и кипения повышаются в ряду HCl, HBr, HI (табл. 19.1). Аномальное поведение HF связано с ассоциацией молекул в жидком состоянии

Таблица 19.1. Некоторые свойства соединений галогенов с водородом

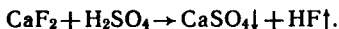
Водородные соединения	HF фторо- водород (фторид водорода)	HCl хлоро- водород (хлорид водорода)	HBr бromo- водород (бромид водорода)	HI иодо- водород (иодид водорода)
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветная жидкость	Бесцветный газ	Бесцветный газ	Бесцветный газ
Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	-83	-114,2	-86,9	-50,8
Температура кипения $T_{кип}, ^\circ\text{C}$	19,52	-85,08	-66,8	-35,4
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	271	92,2	36,3	-26,6
Длина связи ЭН d (ЭН), нм	0,092	0,128	0,141	0,160
Энергия связи ЭН, — $\Delta H_{связи}$, кДж/моль	565	431	364	297
Константа диссоциации HЭ в водных растворах, K	$7,2 \cdot 10^{-4}$	Сильная кислота	Сильная кислота	Сильная кислота
Название кислоты	Плавиковая	Соляная	Бромоводородная	Иодоводородная

понижение термической устойчивости

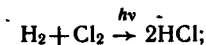
рост восстановительной активности

(HF)_x за счет водородных связей. Термическая устойчивость молекул в ряду HF, HCl, HBr, HI резко падает, HI — соединение эндотермическое, разлагается при слабом нагревании.

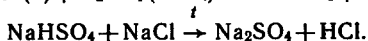
Способы получения. HF — действие на плавиковый шпат концентрированной H₂SO₄:



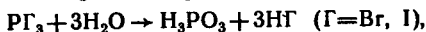
HCl — *промышленный*: синтез из простых веществ:



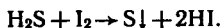
лабораторный: действие концентрированной H₂SO₄ на поваренную соль:



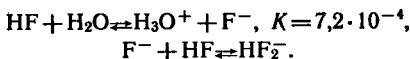
HBr, HI — гидролиз бромида и иодида фосфора:



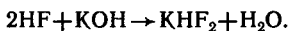
HI — по реакции



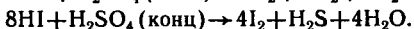
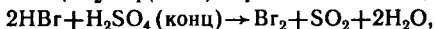
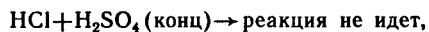
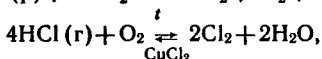
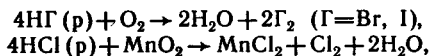
Химические свойства. Водные растворы HГ (кроме HF) — сильные кислоты; HF — кислота средней силы; в разбавленном водном растворе HF устанавливается равновесие:



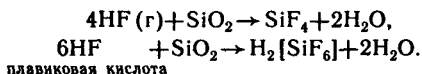
При взаимодействии HF со щелочами образуются дифториды:



HBr, HI — восстановители; HCl окисляется при действии сильных окислителей; газообразный хлорид водорода окисляется кислородом при нагревании в присутствии катализатора:



Фтористый водород и плавиковая кислота разрушают кварц и стекло в результате образования газообразного фторида кремния SiF_4 :



Соединения с кислородом. Ниже приведены формулы и некоторые свойства относительно устойчивых при обычных условиях соединений галогенов с кислородом:

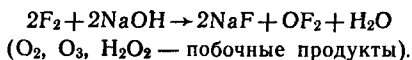
Степень окисления галогена	-1	+1	+4	+6	+7	+5
Формула соединения	OF_2	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7	I_2O_5
Агрегатное состояние при обычных условиях.	газ	газ	жидкость ($<10^\circ\text{C}$).	жидкость	бесцветная жидкость	бесцветное кристаллическое вещество
Цвет	желтый	желтый	бурый	темно-красный		
Температура плавления $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-224	-116	-59	3,5	-90	разлагается при $t > 350^\circ\text{C}$
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	—	79	105	—	251	-183,3
	← усиление окислительной активности					

Это газы, жидкости и твердые вещества, термически нестойкие, в воде хорошо растворимые (кроме OF_2). OF_2 в воде малорастворим и с ней не взаимодействует. Cl_2O и ClO_2 ядовиты.

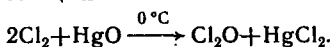
Известны два соединения водорода с кислородом — H_2O и H_2O_2 . Сведения о H_2O представлены в гл. 18. В данной главе рассмотрены способы получения и свойства пероксида водорода H_2O_2 .

Способы получения. В связи с неустойчивостью соединения галогенов с кислородом не могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ. Получают их косвенным путем.

OF₂ — действие F₂ на охлажденный разбавленный раствор щелочи:



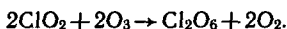
Cl₂O — по реакции



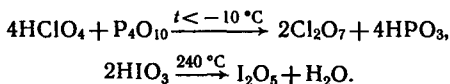
ClO₂ — по реакции



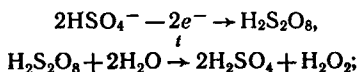
Cl₂O₆ — по реакции



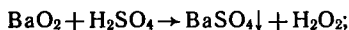
Cl₂O₇, I₂O₅ — обезвоживание хлорной и иодноватой кислот:



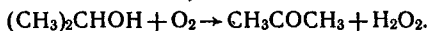
H₂O₂ — 1) слабое нагревание водного раствора надсерной кислоты H₂S₂O₈, образующейся при электрохимическом окислении H₂SO₄:



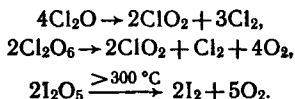
2) действие серной кислоты на пероксиды металлов:



3) каталитическое окисление ряда органических веществ, например изопропилового спирта:

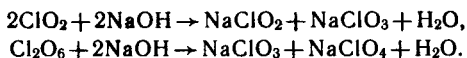


Химические свойства. Соединения галогенов с кислородом, кроме I₂O₅, термодинамически неустойчивы, $\Delta_f G_{298}^\circ > 0$. Они легко взрываются при нагревании, сотрясении, в присутствии органических веществ. Cl₂O и Cl₂O₆ медленно разлагаются уже при обычной температуре, Cl₂O₇ более устойчив, чем остальные оксиды хлора, I₂O₅ разлагается только при умеренном нагревании:

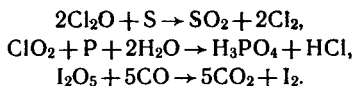


Все соединения галогенов с кислородом, исключая

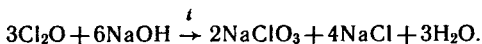
OF_2 , — кислотные оксиды. Cl_2O , Cl_2O_7 , I_2O_5 при взаимодействии с водой образуют соответствующие кислоты. ClO_2 и Cl_2O_6 при взаимодействии с водой диспропорционируют и образуют две кислоты, аналогично протекает взаимодействие со щелочами:



Кислородные соединения галогенов — сильные окислители:



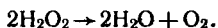
Для оксидов хлора с промежуточными степенями окисления характерны реакции диспропорционирования:



Сильные окислительные свойства OF_2 обусловлены наличием атома кислорода в положительной степени окисления O^{+2} :

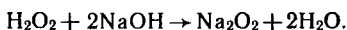


Пероксид водорода — очень неустойчивое соединение, разлагается уже при низких температурах:

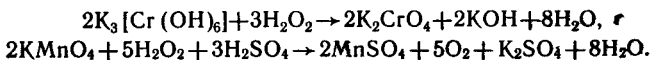


Разложение ускоряется при освещении, нагревании, в присутствии катализаторов. Вещества, катализирующие разложение H_2O_2 , — MnO_2 , порошкообразные металлы (Pt , Ag), оксиды и соли *d*-элементов, уголь.

В водном растворе H_2O_2 — очень слабая двухосновная кислота ($K_1 = 1,39 \cdot 10^{-12}$), образует кислые и средние соли: NaHO_2 , Na_2O_2 , BaO_2 и др.:



Пероксид водорода проявляет сильные окислительные свойства, при действии очень сильных окислителей окисляется:

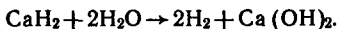


Для него характерна реакция диспропорционирования (см. самопроизвольный распад H_2O_2).

Молекулы H_2O_2 , как и H_2O , могут входить в качестве лигандов в состав ряда комплексов, например $[\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{O}_2\text{H}_2)]^{3+}$.

Другие бинарные соединения водорода. Среди бинарных соединений водорода различают следующие их группы: солеподобные гидриды *s*-элементов группы IA, щелочноземельных металлов, металлоподобные гидриды *d*- и *f*-элементов, ковалентные водородные соединения *p*-элементов.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, термически устойчивые, связь в них близка к ионной. Они являются сильными восстановителями, энергично разлагаются водой с выделением H_2 :



Металлоподобные гидриды — соединения с металлическим типом связи, как правило, нестехиометрического состава. Они представляют собой твердые хрупкие вещества с металлическим блеском, обладают значительной электрической проводимостью.

Водородные соединения *B* и *p*-элементов групп IVA — VIIA — газообразные вещества, за исключением H_2O и HF , с ковалентной связью.

Водородные соединения *Be*, *Mg* и ряда *p*-элементов группы IIIA — полимеры.

Свойства водородных соединений *B* и *p*-элементов групп IVA — VIIA закономерно изменяются в периодах и группах. Некоторые из них приведены ниже:



Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C — 92,5

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль

38

Отношение к H_2O реагирует с выделением H_2

	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C	— 161	— 111,9	— 88,5	— 5,2	—
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	— 77,8	35	—	—	—

Отношение к H ₂ O	не реагирует; не-электролит NH ₃	реагирует с выделением H ₂ PH ₃	не реагирует; не-электролит AsH ₃	не реагирует; не-электролит SbH ₃	не реагирует; не-электролит BiH ₃
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C	-33,4	-87,42	-62,5	-18	22
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-46,2	5	66,4	145,1	—
Отношение к H ₂ O	реагирует с образованием NH ₄ ⁺ H ₂ O	не реагирует; не-электролит H ₂ S	не реагирует; не-электролит H ₂ Se	не реагирует; не-электролит H ₂ Te	не реагирует; не-электролит H ₂ Po
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C	100,00	-60,35	-41,4	-2 разлагается при $t > 0^\circ\text{C}$	35,5
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-285,83	-20,4	29,7	99,7	—
Отношение к H ₂ O	слабый амфотерный электролит HF	слабая кислота HCl	слабая кислота HBr	кислота средней силы HI	— HAt
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °C	19,52	-85,08	-66,8	-35,4	—
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-271	-92,2	-36,3	26,6	—
Отношение к H ₂ O	кислота средней силы	сильная кислота	сильная кислота	сильная кислота	—

В группах с увеличением атомного номера элемента температуры кипения водородных соединений, как правило, увеличиваются, термическая устойчивость уменьшается, кислотные свойства водородных соединений элементов групп VIA, VIIA усиливаются. Аномально высокие значения температур кипения NH₃, H₂O, HF связаны с ассоциацией молекул за счет водородных связей.

В периодах с уменьшением числа атомов водорода в молекуле температуры кипения и термическая устойчивость, как правило, увеличиваются, кислотные свойства усиливаются.

Более полно сведения о бинарных соединениях водорода представлены при описании элементов в соответствующих главах.

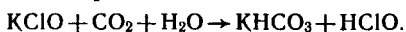
19.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Гидроксиды. Формулы известных гидроксидов галогенов и некоторые их свойства приведены ниже:

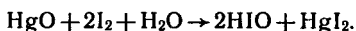
Степень окисления галогена	Формула гидроксида	Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Кислотно-основные свойства	Название кислоты	Константа диссоциации K	Название солей
+1	HClO	существует только в растворе	слабая кислота	хлорноватистая	$3,4 \cdot 10^{-8}$	гипохлориты
	HBrO	то же	то же	бромноватистая	$2 \cdot 10^{-9}$	гипобромиты
	HIO	» »	амфотер	иодноватистая	$K_k = 1 \cdot 10^{-11}$	гипоидиты
+3	HClO_2	» »	кислота средней силы	хлористая	$1,1 \cdot 10^{-2}$	хлориты
+5	HClO_3	то же	сильная кислота	хлорноватая	—	хлораты
	HBrO_3	» »	то же	бромноватая	—	броматы
	HIO_3	бесцветные кристаллы	кислота средней силы	иодноватая	0,2	иодаты
+7	HClO_4	подвижная жидкость	сильная кислота	хлорная	—	перхлораты
	H_5IO_6	бесцветные кристаллы	слабая кислота	иодная	$K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-15}$	периодаты

Все гидроксиды хорошо растворимы в воде. HClO_4 , HIO_3 , H_5IO_6 известны в свободном виде, остальные гидроксиды в свободном виде нестойки, существуют лишь в разбавленных водных растворах или не получены.

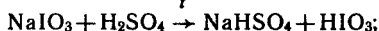
Способы получения. HClO , HBrO — разложение гипохлоритов и гипобромитов кислотами:



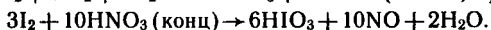
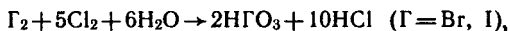
HIO — по реакции



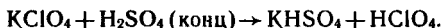
HGO_3 ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) — 1) действие сильных кислот на хлораты, броматы, иодаты:



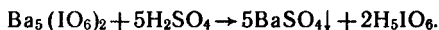
2) окисление галогенов сильными окислителями:



HClO_4 , H_5IO_6 — разложение хлоратов и иодатов H_2SO_4 :

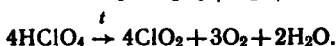
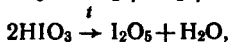
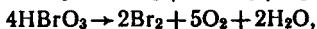
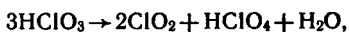
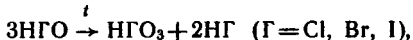
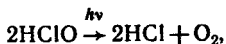


HClO_4 отгоняют из смеси при пониженном давлении.

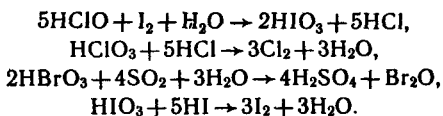


Химические свойства. HIO — слабый амфотерный электролит с преобладанием основных свойств, остальные гидроксиды — кислородсодержащие кислоты (оксокислоты). H_5IO_6 — пятиосновная кислота, образующая средние и кислые соли. Кислотные свойства одноосновных кислот усиливаются с увеличением степени окисления галогена и уменьшением его атомного номера.

Оксокислоты галогенов неустойчивы. HGO , HClO_2 , HGO_3 (кроме HIO_3) существуют только в разбавленных растворах. HClO_4 , HIO_3 , H_5IO_6 легко разлагаются при нагревании. В зависимости от условий возможны различные типы разложения:



Оксокислоты — сильные окислители. Их окислительные свойства усиливаются с уменьшением степени окисления и атомного номера галогена (при одинаковой степени окисления):



Для НГО, HClO_2 , HClO_3 характерны также реакции диспропорционирования (см. выше).

Ниже показаны направления изменения кислотных свойств и окислительной активности гидроксидов:

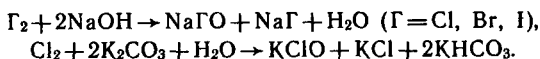
Степени окисления элемента		НClO	НBrO	HIО
+1				
		← усиление кислотных свойств		
		← рост окислительной активности		
+3		HClO ₂	—	—
+5		HClO ₃	HBrO ₃	HIО ₃
		← усиление кислотных свойств		
		← рост окислительной активности		
+7		HClO ₄	—	H ₅ IO ₆

↑ усиление кислотных свойств

↓ рост окислительной активности

Изменения кислотных свойств и окислительной активности для кислот брома (HBrO , HBrO_3) и кислот иода различной степени окисления (HIО , HIО_3) аналогичны изменению этих свойств у кислот хлора (HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4).

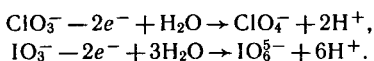
Соли оксокислот. Способы получения. $\text{Me}^1\text{ГО}$ — взаимодействие галогенов с холодными растворами щелочей, соды, поташа:



$\text{Me}^1\text{ГО}_3$ — взаимодействие галогенов с нагретыми ($t \approx 60 \div 70^\circ\text{C}$) растворами щелочей:



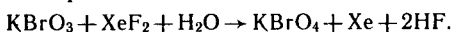
$\text{Me}^{\text{I}}\text{ClO}_4$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{IO}_6$ — окисление хлоратов и иодатов электрическим током:



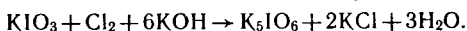
$\text{Me}^{\text{I}}\text{ClO}_4$ — умеренное нагревание соответствующих хлоратов:



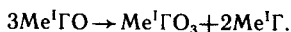
KBrO_4 — по реакции



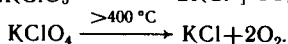
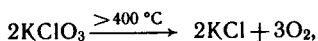
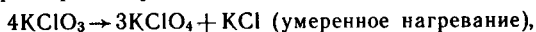
$\text{Me}^{\text{I}}\text{IO}_6$ — окисление иодатов хлором:



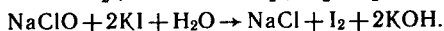
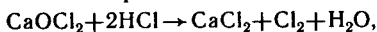
Химические свойства. Соли оксокислот галогенов более устойчивы, чем соответствующие им кислоты. Устойчивость их возрастает с увеличением степени окисления галогенов. Так, гипохлориты и хлориты неустойчивы, медленно диспропорционируют в растворе уже при комнатной температуре:



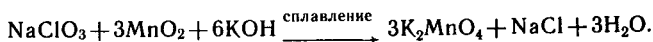
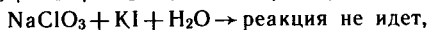
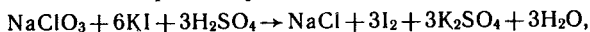
Все хлораты при обычной температуре устойчивы, перхлораты — самые устойчивые из всех кислородных соединений хлора как в твердом виде, так и в растворе. Хлораты и перхлораты разлагаются при нагревании:



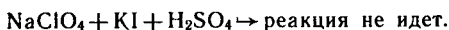
Окислительные свойства солей ослабевают с увеличением степени окисления галогена. Соли НГО — сильные окислители в любой среде:



$\text{Me}^{\text{I}}\text{HO}_3$ — сильные окислители только в сильнокислой среде, а также при нагревании:



$\text{Me}^{\text{I}}\text{ClO}_4$ в растворе не являются окислителями, они сильные окислители только при нагревании:



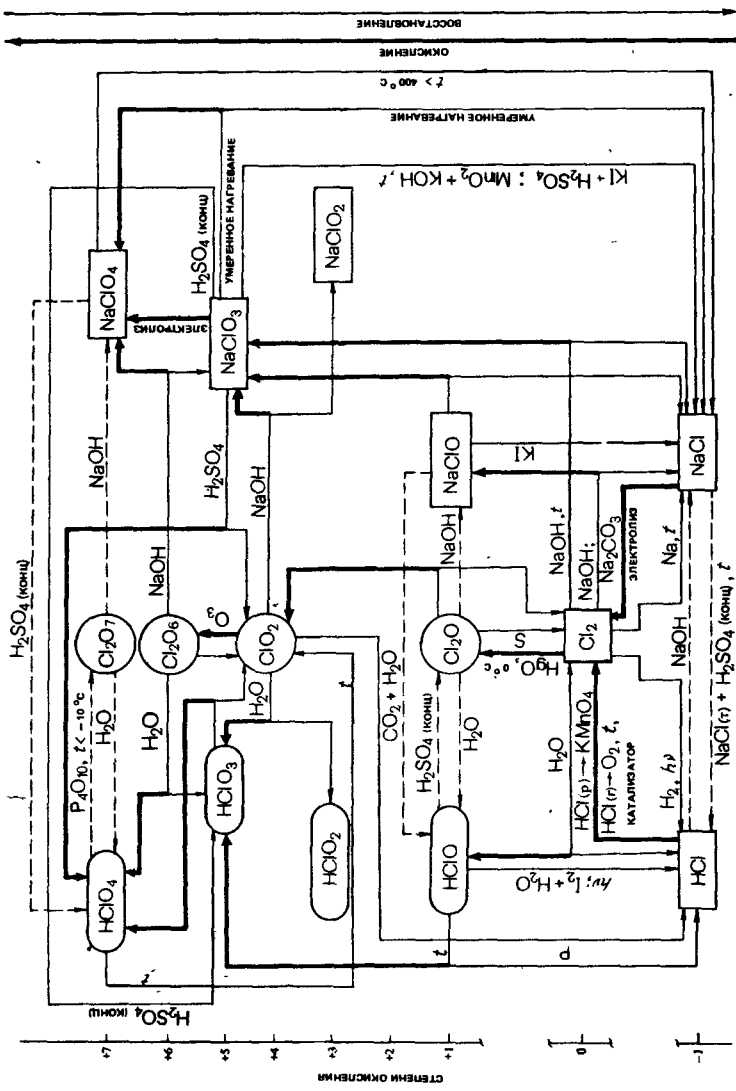


Рис. 19.1. Взаимопревращения основных соединений хлора

Для $\text{Me}^I\text{ГО}$ и $\text{Me}^I\text{ГО}_3$ характерны также реакции диспропорционирования (см. выше).

На рис. 19.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений на примере хлора.

19.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 используются для синтеза ряда галогенорганических соединений, для приготовления органических и неорганических препаратов. F_2 необходим для разделения изотопов; Cl_2 находит применение в качестве сильного окислителя в разнообразных отраслях химической промышленности, для стерилизации питьевой воды, получения Br_2 ; Br_2 — для дезинфекции, I_2 — как антисептик в медицине, для получения высокочистых металлов (Zr).

Водород используется в химической промышленности для получения NH_3 , HCl , спиртов, альдегидов, кетонов; для гидрогенизации твердого и жидкого топлива, жиров; для очистки продуктов переработки нефти; при сварке и резке металлов кислородно-водородным пламенем ($t^\circ \approx 2800^\circ\text{C}$), при атомарно-водородной сварке ($t^\circ \approx 4000^\circ\text{C}$); в металлургии для восстановления металлов из их оксидов; изотопы водорода — дейтерий и тритий — используются в атомной энергетике.

HCl широко используется в металлургической, текстильной, пищевой промышленности, медицине. HF применяется для травления стекла, разложения силикатов в химическом анализе; удаления песка с металлического литья.

Соединения галогенов используются также для отбели бумаги и тканей (гипохлориты, NaClO_2 , ClO_2), дезинфекции (ClO_2 , гипохлориты), в качестве окислителей ракетных топлив (OF_2 , BrF_5 , перхлораты), для борьбы с вредителями сельского хозяйства (NaClO_3 , соединения фтора), в качестве катализаторов (соединения фтора, AlCl_3 , AlBr_3), для приготовления взрывчатых веществ (KClO_3 , NH_4ClO_3), в медицине (KClO_3 , соединения брома и иода), в фотографии (AgBr).

Широко применяются следующие соединения водорода: LiH , NaH , CaH_2 , NH_3 , H_2O_2 , HF , HCl и др. H_2O_2 используется для отбели различных материалов, в медицине для дезинфекции, в пищевой промышленности для консервирования, в сельском хозяйстве для протравлива-

ния семян, в производстве ряда органических веществ, полимеров и т. д. Сведения о применении других соединений водорода приведены в соответствующих главах.

Водород входит в состав ДНК. Водород и его соединения нетоксичны.

Фтор важен для млекопитающих, в том числе и человека. В количестве 0,01 % он входит в состав эмали зубов. Колебания в содержании фтора в питьевой воде приводят к различным заболеваниям зубов. Некоторые соединения фтора, например HF , и газообразный F_2 очень токсичны.

Хлор существенно важен для многих форм жизни, включая человека. Ионы хлора в организме активируют некоторые ферменты, служат источником для образования хлороводородной кислоты, создающей благоприятную среду для действия ферментов желудочного сока, влияют на электропроводность клеточных мембран и т. д.

Необходим для поддержания жизни и хлорид натрия. Солевой обмен связан с водным балансом организма. Повышенное содержание хлорида натрия в организме удерживает воду в тканях. Газообразный Cl_2 очень токсичен, вдыхание воздуха, содержащего даже малую примесь этого газа, вызывает воспаление дыхательных путей.

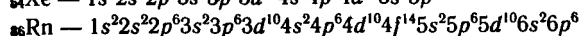
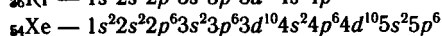
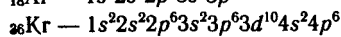
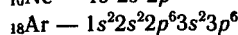
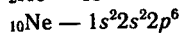
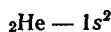
Иод также важен для многих живых существ, в том числе и человека. Он содержится в щитовидной железе и надпочечниках. Гормон щитовидной железы тироксин (соединение иода) определяет общий темп процессов жизнедеятельности. Иод токсичен в виде I_2 .

Биологическая роль Br и At не установлена. Br_2 очень токсичен, соединения брома, содержащие ионы Br^- , мало токсичны. Астат токсичен из-за радиоактивности.

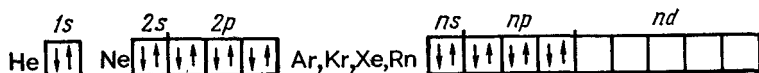
Глава 20. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIIА

Символ элемента	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Русское название	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон	Радон
Латинское название	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Год открытия	1868	1898	1894	1898	1898	1899
Автор открытия	Н. Локьер, Ж. Жансен	В. Рамзай, М. Траверс	В. Рамзай, В. Рэлей	В. Рамзай, М. Траверс	В. Рамзай, М. Траверс	Э Резерфорд, Р. Оуэнс
Содержание в земной атмосфере, объемная доля, %	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$
Нахождение в природе	Встречаются в природе исключительно в свободном состоянии, преимущественно в атмосфере					

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 3, 4, 5, 6

20.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент Z^*	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	3(0,01) 4(99,99)	20(90,9) 21(0,3) 23(8,8)	36(0,337) 38(0,063) 40(99,60)	78(0,35) 80(2,27) 82(11,56) 83(11,55) 84(56,9) 86(17,37)	124(0,096) 126(0,09) 128(1,91) 129(26,47) 130(4,08) 131(21,18) 132(26,89) 134(10,44) 136(8,87)	222 — наиболее устойчивый из природных изотопов
Относительная атомная масса	4,00260	20,1797	39,948	83,80	131,29	222,0176
Ковалентный радиус атома, нм	0,040	0,070	0,094	0,109	0,130	0,140
Первый потенциал ионизации, В	24,5863	21,5648	15,7598	13,9998	12,1300	10,7486

Сродство к электрону, эВ	-0,22	-0,22	-0,37	-0,42	-0,45	-
Степени окисления элемента в соединениях	Химических соединений не образуют			+2, +4	+2, +4, +6, +8	+2, +4, +6

* Здесь и далее в гл 20 Э=He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

20.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Бесцветные газы					
Состав молекул	Молекулы одноатомны					
Плотность ρ , г/л (293 К)	0,1785	0,89994	1,784	3,7493	5,8971	9,73
Температура плавления $t_{пл}$, °С	-272,05**	-248,52	-189,22	-156,4	-111,7	-71
Температура кипения $t_{кип}$, °С	-268,784	-245,9	-185,71	-152,15	-106,9	-61,6
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	126,04	146,22	154,73	163,98	169,57	167,76
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	5190	1030	520	248	150	90
Растворимость в 1 л H ₂ O при 0 °С, мл	10	—	60	—	500	—

* Данные приведены для температуры 298 К.

** Данные определены при давлении 10 МПа.

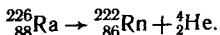
В ряду He—Rn температуры плавления и кипения повышаются закономерно, увеличиваются растворимость в воде и органических растворителях, склонность к адсорбции, устойчивость соединений включения.

Способы получения. He, Ne, Ar, Kr, Xe — побочные продукты при ректификации жидкого воздуха.

He — методом глубокого охлаждения из природных газов. Все газы смеси, кроме He, сжижаются, а He остается в виде газа, как самое низкокипящее вещество, сжижается только при повышенном давлении.

Ar — побочный продукт при синтезе NH₃.

Rn — радиоактивный распад радия:



Химические свойства. В обычных условиях He, Ne, Ar химически инертны, соединений валентного типа не образуют.

Kr, Xe, Rn ведут себя как неметаллические элементы, образуют обычные химические соединения со степенями окисления +2, +4, +6, +8. Они непосредственно реагируют только со фтором и некоторыми фторидами. Соединения Kr, Xe, Rn с остальными элементами получают косвенным путем из фторидов. Наибольшее значение имеют соединения ксенона. Соединения Kr немногочисленны, существуют только при низкой температуре. Получению и изучению свойств соединений Rn мешает его высокая радиоактивность, которая обуславливает специфику работы с такими соединениями и их неустойчивость.

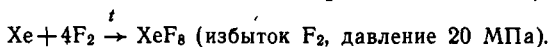
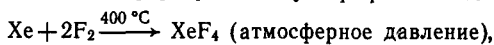
Благородные газы (кроме He и Ne) образуют молекулярные соединения включения типа клатратов с водой, фенолом, толуолом и другими веществами. При низкой температуре они образуют друг с другом твердые растворы (кроме He).

20.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

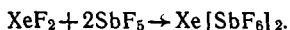
Галогениды. Известные фториды — твердые, кроме XeF₈, вещества, довольно устойчивые при обычных условиях (кроме KrF₂, XeF₈). Для сохранения XeF₈ необходимо снижение температуры до —196 °С. Формулы и некоторые свойства известных фторидов элементов группы VIIIA следующие:

Степени окисления элемента	Формула фторида	Агрегатное состояние при обычных условиях. Цвет	Температура плавления $t_{пл}$, °C
+2	KrF ₂	бесцветные	разлагается при 20 °C
	XeF ₂	кристаллы	140
+4	KrF ₄	твердые	—
	XeF ₄	летучие вещества	114
	RnF ₄	вещества	—
+6	XeF ₆	бесцветные	46
	RnF ₆	кристаллы	—
+8	XeF ₈	газ. Желтый	—

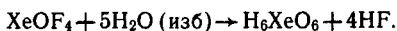
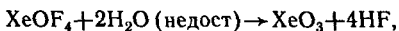
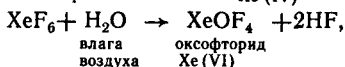
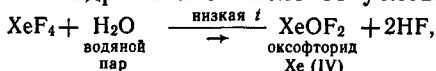
Способы получения. Фториды Kr и Xe — синтез из простых веществ. Состав фторидов зависит от условий процесса:



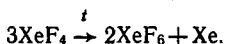
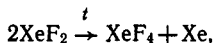
Химические свойства. ЭФ₂ способны к комплексообразованию с фторидами неметаллов:



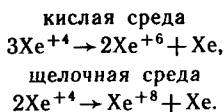
ЭФ₂, ЭФ₄, ХеФ₆ довольно энергично реагируют с водой. Продукты гидролиза зависят от условий:



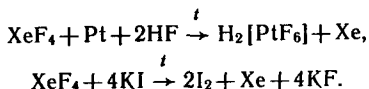
При нагревании, а также гидролизе в кислой и щелочной среде фториды Э (II, IV) диспропорционируют:



Схемы гидролиза ХеФ₄:



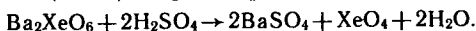
ЭF_4 , XeF_6 — сильные окислители, при нагревании легко окисляют многие вещества:



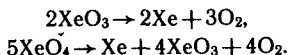
Оксиды. Известны оксиды Xe (VI, VIII) — XeO_3 и XeO_4 . XeO_3 — белое нелетучее твердое вещество, сильно взрывчатое, хорошо растворимо в воде; XeO_4 — светло-желтый газ, взрывчат.

Способы получения. XeO_3 — гидролиз XeF_6 и XeOF_4 (см. выше).

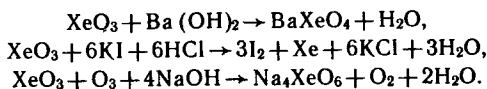
XeO_4 — действие безводной серной кислоты на гексаоксоксенат (VIII) бария при низкой температуре:



Химические свойства. Оксиды Xe (VI, VIII) — неустойчивые соединения, разлагаются уже при комнатной температуре, особенно легко XeO_4 :



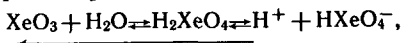
XeO_3 и XeO_4 — кислотные оксиды; сильные окислители; XeO_3 при действии очень сильных окислителей сам окисляется:



20.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Оксиду Xe (VI) соответствуют гидроксиды H_2XeO_4 и H_6XeO_6 . Это неустойчивые соединения, в свободном виде существующие только при низких температурах; в водном растворе — кислоты средней силы.

В водном растворе XeO_3 устанавливается равновесие



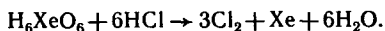
значительно смещенное влево.

При взаимодействии со щелочами водного раствора

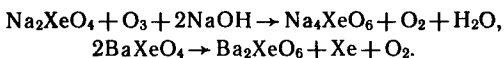
XeO_3 образуются соли — оксоксенаты (VI) (*ксенаты*) состава Me^IHXeO_4 , $\text{Me}_2^I\text{XeO}_4$ (Me — щелочной металл), $\text{Me}^{II}\text{XeO}_4$ (BaXeO_4) и $\text{Me}_3^{II}\text{XeO}_6$ (Ba_3XeO_6).

Известны также малорастворимые гексаоксоксенаты (VIII), или *перксенаты*, щелочных металлов $\text{Me}_4^I\text{XeO}_6$ и Ba_2XeO_6 .

Гидроксиды Xe (VI), ксенаты и перксенаты — сильные окислители; перксенаты — самые сильные из известных окислителей:



При действии очень сильных окислителей ксенаты окисляются; для них характерны реакции диспропорционирования:



20.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Ne и Ar используются для создания инертной атмосферы в металлургических и химических процессах. Ne используется также для консервирования пищевых продуктов, создания сверхнизких температур (жидкий Ne), в смеси с O_2 — для дыхания при подводных работах. Ne, Ar, Kr, Xe находят применение в электровакуумной технике, Rn — в медицине («радоновые ванны»).

Фториды Kr и Xe могут быть использованы в качестве фторирующих и окисляющих реагентов в различных реакциях. Оксиды Xe представляют интерес как взрывчатые вещества. Соединения Rn могут применяться в медицине и атомной энергетике.

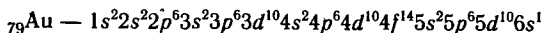
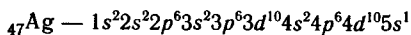
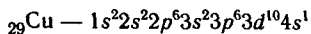
Биологическая роль Ne, Ne, Ar, Xe, Kr, Rn отсутствует. Все инертные газы, кроме Rn, нетоксичны. Токсичность Rn связана с его радиоактивностью.

Часть II. ХИМИЯ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 21. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IV

Символ элемента	Cu	Ag	Au
Русское название	Медь	Серебро	Золото
Латинское название	Cuprum	Argentum	Aurum
Год открытия	Известен с древних времен	Известен с древних времен	Известен с древних времен
Автор открытия	—	—	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,01	$1 \cdot 10^{-5}$	$(1 \div 6) \cdot 10^{-7}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	Самородная медь; CuFeS_2 (<i>халькопирит</i> , или <i>медный колчедан</i>); Cu_2S (<i>медный блеск</i> , или <i>халькозин</i>); $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (<i>малахит</i>)	Самородное серебро; Ag_2S (<i>аргентит</i> , или <i>серебряный блеск</i>); Ag_3SbS_3 (<i>пираргентит</i>); Ag_3AsS_3 (<i>пруссит</i>)	Встречается преимущественно в самородном состоянии; AuTe_2 (<i>калаверит</i>); $(\text{AuAg})\text{Te}$ (<i>кренмерит</i>); $(\text{AgAu})\text{Te}_2$ (<i>пеллунит</i>)

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 4, 5, 6

21.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Cu	Ag	Au
Атомный номер	29	47	79
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	63(69,1) 65(30,9)	107(51,35) 109(48,65)	197(100)
Относительная атомная масса	63,546	107,8682	196,9665
Ковалентный радиус атома, нм	0,117	0,134	0,134
Металлический радиус атома, нм	0,128	0,144	0,146
Радиус иона, нм, Э^{+*} Э^{2+} Э^{3+}	0,077 0,073 0,054	0,115 0,094 0,075	0,137 — 0,085
Первый потенциал ионизации, В	7,7264	7,5763	9,2258
Сродство к электрону, эВ	1,8	1,301	2,3086
Электроотрицательность	1,75	1,42	1,42
Степени окисления элемента в соединениях**	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3

* Здесь и далее в гл. 21 Э=Cu, Ag, Au.

** Наиболее характерные степени окисления выделены.

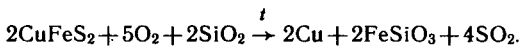
21.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	Cu	Ag	Au
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металлы (кубическая гранцентрированная)		
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Красно-коричневый Кирпично-красный	Белый Светло-серый	Желтый —
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	8,96 (особо чистая, более 99,99 % Cu)	10,50	19,32
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1083,6	962,08	1064,58
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2567	2212	2807
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мОм·м	0,0168	0,0177	0,023
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	57,5	54,6	42,0
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	339,5	286,4	354,6
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	33,4	42,7	47,4
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	384,2	237	130
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{Э}^+ + e^- = \text{Э}$ $\text{Э}^{2+} + 2e^- = \text{Э}$ $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$	0,521 0,337 —	0,799 — —	1,691 — 1,498

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Cu — для извлечения меди из ее природных сернистых руд применяют: 1) пирометаллургический метод (основной), который выражается суммарной реакцией



Таким способом получают черновую медь (95—98 % Cu). Высокочистая медь — электролитическое рафинирование черновой меди;

2) гидрометаллургический метод: медные руды растворяют в разбавленных растворах H_2SO_4 , NH_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, например, по схеме

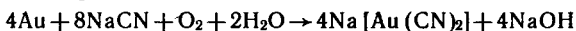


Из полученных растворов металлическую медь вытесняют железом или выделяют электролизом.

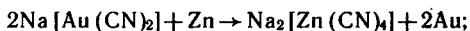
Ag — комплексная переработка полиметаллических руд (основной способ).

Au — для извлечения золота из золотоносных пород:

1) цианидный метод, который основан на растворении Au в растворе NaCN по схеме



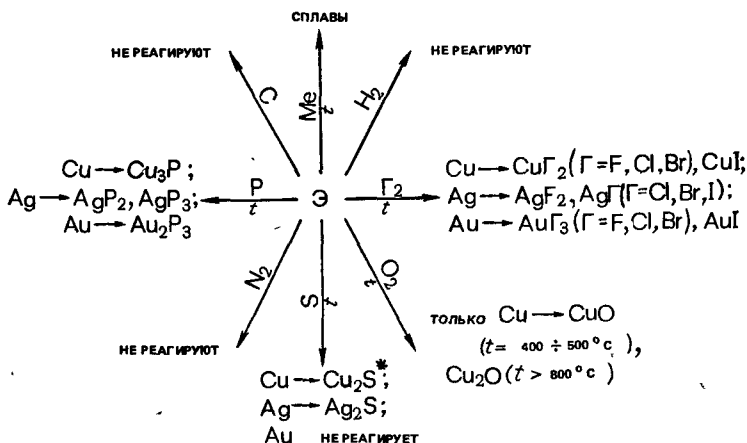
с последующим вытеснением Au металлическим Zn:



2) промывка водой или растворение Au в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

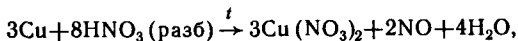
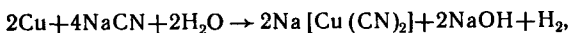
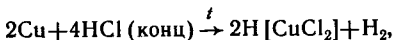
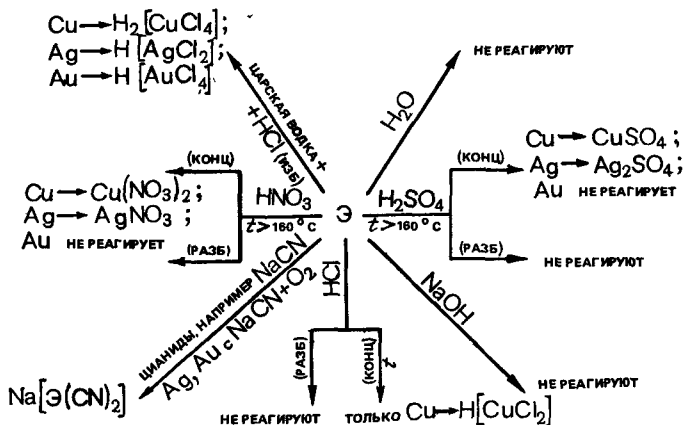
Химические свойства. Химическая активность Cu, Ag, Au невелика и в ряду Cu—Au уменьшается. Медь, серебро и золото из простых веществ легче всего реагируют с галогенами. Из растворов кислот водород они не вытесняют. Исключение составляет взаимодействие Cu с концентрированной HCl и Ag с концентрированной HI. Cu и Ag легко растворяются в кислотах, содержащих анион-окислитель. Лучшими растворителями для Au являются насыщенный хлором раствор HCl и царская водка ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$). По отношению к щелочам в отсутствие окислителей данные вещества устойчивы. Для них очень характерно комплексообразование. Cu и Ag обладают высокой каталитической активностью.

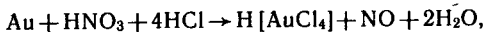
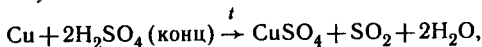
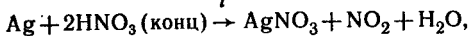
Реакции с простыми веществами



* Нестехиометрическое соединение, приведенная формула приблизительно отражает состав сульфида меди (I).

Реакции с важнейшими реагентами

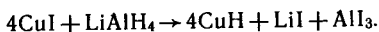




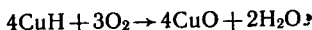
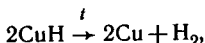
21.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях элементы группы IB проявляют степени окисления +1, +2, +3. Соединения высших степеней окисления окрашены. Устойчивость их в ряду Cu — Au растет.

Соединения с водородом. Известен гидрид меди (I) CuH — кристаллическое вещество красно-бурого цвета. Его получают действием алюмогидрида лития на CuI в эфирном растворе:



Гидрид нестоек, разлагается при небольшом нагревании, действии света; легко окисляется кислородом воздуха:



Галогениды. Формулы известных галогенидов элементов группы IB представлены ниже:

Элемент	Степени окисления элемента		
	+1	+2	+3
Cu	CuF, CuCl, CuBr, CuI	CuF ₂ , CuCl ₂ , CuBr ₂ , (CuI ₂)	CuF ₃
Ag	AgF, AgCl, AgBr, AgI	AgF ₂	AgF ₃
Au	AuCl, AuBr, AuI	—	AuF ₃

(Г = F, Cl, Br, I)

Примечание. Стрелками показаны направления увеличения термической устойчивости соединений.

Все галогениды при обычных условиях — твердые, в большинстве своем кристаллические вещества. Плохо растворимы в воде ЭГ (кроме AgF), а также CuF₂, AuF₃ и AuI₃. CuГ₂ более устойчивы, чем CuГ, исключение — CuI₂, который разлагается при образовании в водных растворах:

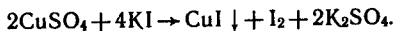


Таблица 21.1. Температуры плавления t_m галогенидов элементов группы IB, °C

Элемент группы IB	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Cu(II)*	770	598	498	—
Ag(I)	435	455	424	554
Au(III)	—	разлагается при 185 °C	разлагается при 150 °C	разлагается при 120 °C

* Данные относятся к безводным галогенидам

Таблица 21.2. Стандартные энтальпии образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$ галогенидов элементов группы IB, кДж/моль

Элемент группы IB	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Cu(II)*	537,6	215,6	142,7	—
Ag(I)	205,9	127,1	100,7	61,9
Au(III)	—	118	54	—

* Данные относятся к безводным галогенидам

Таблица 21.3. Растворимость в воде при 20 °C галогенидов элементов группы IB, г безводного вещества на 100 г H₂O

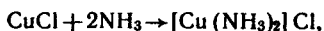
Элемент группы IB	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Cu(II)*	3,5	74,5	126,8	—
Ag(I)	172	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$

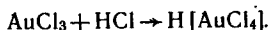
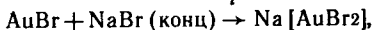
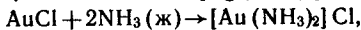
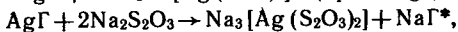
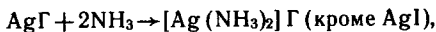
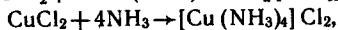
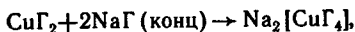
* Данные относятся к безводным галогенидам

Термически нестойки галогениды Au, фториды Cu(III) и Ag(III).

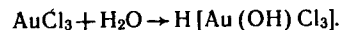
В табл. 21.1—21.3 приведены некоторые характеристики галогенидов в устойчивых степенях окисления элементов.

Большинство галогенидов склонны к комплексообразованию с галогеноводородными кислотами, галогенидами щелочных металлов и аммиаком, ряд галогенидов Э(I) — также с ионами $S_2O_3^{2-}$ и CN^- :



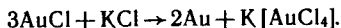


Особая склонность AuCl_3 к образованию анионного комплекса проявляется и при взаимодействии с водой:

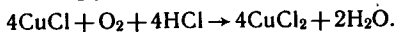


При этом получается раствор гидроксотрихлорозолотой (III) кислоты.

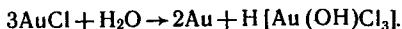
При растворении в хлоридах щелочных металлов AuCl образует нестойкий комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$, который диспропорционирует на Au и Au^{+3} .



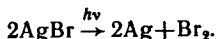
Галогениды Cu (I) и Au (I) легко окисляются кислородом воздуха и другими окислителями:



Для них характерны и реакции диспропорционирования:



Галогениды Ag (I) чувствительны к действию света:



Оксиды. Элементы группы IV образуют следующие оксиды:

Элемент	Степени окисления элемента		
	+1	+2	+3
Cu	Cu_2O	CuO	Cu_2O_3
Ag	Ag_2O	AgO	Ag_2O_3
Au	Au_2O	—	Au_2O_3

усиление основных свойств

Примечание. Стрелками показаны направления увеличения окислительной активности соединений.

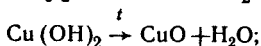
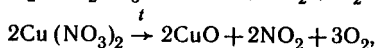
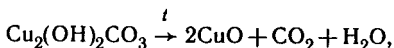
* Реакция ($\Gamma=\text{Br}$) используется при «закреплении» фотоматериалов «гипосульфитом».

Все оксиды — твердые окрашенные вещества, практически нерастворимые в воде. Оксиды Ag, Au, а также Cu_2O_3 термически нестойки.

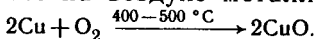
Некоторые характеристики оксидов в устойчивых степенях окисления элементов:

Степень окисления элемента	+1	+2	+3
Оксид	Ag_2O	CuO	Au_2O_3
Плотность ρ , г/см ³	7,14	6,45	—
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °С	разлагается при $t > 200$ °С	разлагается при $t > 800$ °С, $\rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	разлагается при 155 °С, $\rightarrow \text{Au}_2\text{O}$
Стандартная энтальпия образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	31,1	162	13

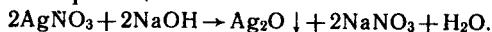
Способы получения. CuO — 1) термическое разложение основного карбоната, нитрата или гидроксида Cu(II) :



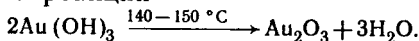
2) прокаливание на воздухе металлической меди:



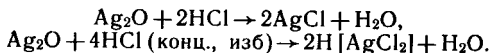
Ag_2O — по реакции



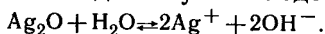
Au_2O_3 — по реакции



Химические свойства. Ag_2O — оксид основного характера:

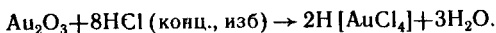
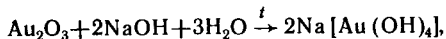
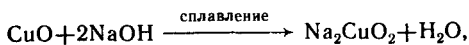
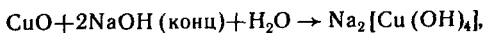
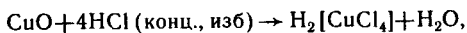
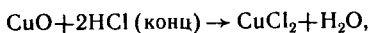


Ag_2O слабо взаимодействует с водой по схеме

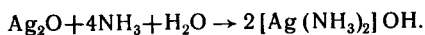
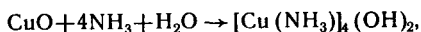


Оксиды меди и золота проявляют амфотерные свойства (у Cu_2O и CuO сильнее выражен основной характер; Cu_2O_3 , Au_2O , Au_2O_3 — преимущественно кислотные оксиды). При взаимодействии со щелочами они образуют гидрокси-, оксокупраты и гидроксоаураты; с избытком

концентрированных галогеноводородных кислот — галогенокомплексы типа $[\text{ЭГ}_2]^-$, $[\text{ЭГ}_4]^{2-}$, $[\text{ЭГ}_4]^-$:



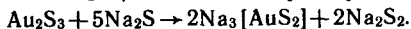
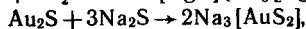
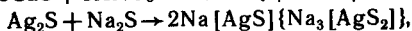
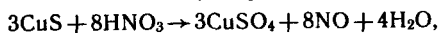
Оксиды Э(I), а также CuO легко растворяются в водном растворе NH_3 с образованием устойчивых аминоккомплексов типа $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



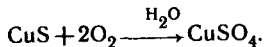
Соединения с другими элементами. Известны сульфиды Cu (I, II), Ag (I), Au (I, III).

Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании, остальные сульфиды — обменными реакциями.

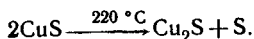
Сульфиды меди растворяются в полисульфидах щелочных металлов и аммония, а также в HNO_3 , сульфиды серебра и золота — в сульфиды щелочных металлов:



Влажный CuS окисляется кислородом воздуха:



При прокаливании CuS восстанавливается в сульфид меди (I):



21.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Известны гидроксиды Cu (I, II) и Au (III). AgOH существует только в очень разбавленном растворе и при выделении из него разлагается на Ag_2O и H_2O .

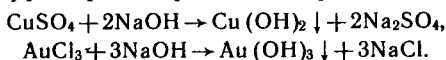
При обычных условиях гидроксиды Cu и Au твердые окрашенные вещества, практически нерастворимые в воде, термически нестойки. Некоторые свойства известных гидроксидов элементов группы IV приведены ниже:

Элемент	Cu	Ag	Au
Степени окисления элемента	+2	+1	+3
Гидроксид	Cu(OH) ₂	CuOH	Au(OH) ₃
Температура плавления $t_{пл}$, °C	разлагается	разлагается	—
Стандартная энтальпия образования $-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	444,3	—	477,8

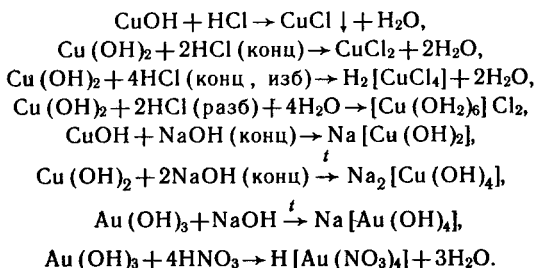
← повышение термической устойчивости

← усиление основных свойств →

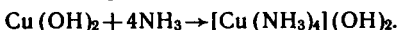
Cu(OH)₂ и Au(OH)₃ получают по общему методу получения труднорастворимых гидроксидов:



Гидроксиды Cu и Au проявляют амфотерные свойства, AgOH является основанием. При взаимодействии со щелочами образуются анионные комплексы: гидроксокупраты (I, II) и гидроксоаураты; при растворении в кислотах Cu(OH)₂ может образовывать как катионные, так и анионные комплексы, Au(OH)₃ — только анионные:

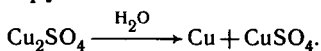


Гидроксиды Cu растворяются в водном растворе NH₃ в результате образования аммиакатов:



Среди катионных комплексов Cu аммиакаты типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (бесцветный) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (темно-синий) особо устойчивы. Аквакомплексы Cu (I) малоустойчивы, и кристаллогидраты для солей Cu (I) нехарактерны. Большинство солей Cu (I) нерастворимы в воде, но легко растворяются в присутствии NH_3 . Для Cu (II), напротив, очень характерны аквакомплексы голубого цвета типа $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, что обуславливает голубую или синюю окраску водных растворов ее солей и большинства кристаллогидратов. Безводные соли Cu (II) чаще всего бесцветны или окрашены в темно-коричневый либо черный цвет. В водном растворе они частично гидролизуются с образованием малорастворимых основных солей.

Многие соли Cu (I) неустойчивы в водном растворе и диспропорционируют на Cu и Cu^{2+} :



Комплексообразование, как правило, стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Среди анионных комплексов Cu и Au особо устойчивы гидроксо-, галогено-, цианокупраты и аураты с координационными числами 2 (Cu (I)) и 4 (Cu (II), Au (III)).

Все соединения элементов группы IV (особенно Cu) ядовиты.

На рис. 21.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений на примере Cu.

21.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Ag и Au находят применение в радиоэлектронике и электротехнике, идут на изготовление украшений и предметов домашнего обихода. Ag и Au используются в качестве катализаторов в различных органических синтезах. Ag применяется в реактивной и космической технике, в производстве зеркал оптических приборов. Высокая электропроводность и прочность обуславливают использование Cu для изготовления электропроводов. Широко применяются сплавы меди (латунь, бронза, медно-никелевые сплавы).

Ряд соединений Cu используется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Значительные количества AgBr идут на изготовление фотобумаги и фотопленки.

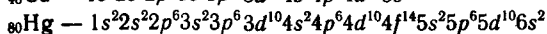
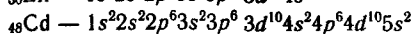
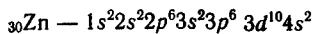
На основе оксидов меди получены сверхпроводящие керамические материалы. Медь важна для всех форм жизни, хотя встречается в организмах в небольших количествах. Медь входит в состав ряда белков и некоторых ферментов, концентрируется она преимущественно в печени. Соединения меди необходимы для синтеза гемоглобина и фосфолипидов.

Биологическая роль Ag и Au отсутствует. Золото нетоксично, серебро токсично для низших организмов.

Глава 22. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IВ

Символ элемента	Zn	Cd	Hg
Русское название	Цинк	Кадмий	Ртуть
Латинское название	Zincum	Cadmium	Hydrargyrum
Год открытия	Получен в средние века	1817	Известен с древних времен
Автор открытия	—	К. Штрмейер	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 4,5 \cdot 10^{-6}$
Основные природные соединения (в скобках — название минерала)	ZnS (сфалерит, цинковая обманка), ZnCO ₃ (галмей); ZnO (цинкит)	CdS (гринокит); CdCO ₃ (отавит)	HgS (киноварь); самородная ртуть

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (НОМЕР ПЕРИОДА) = 4, 5, 6

22.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Zn	Cd	Hg
Атомный номер	30	48	80
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	64 (48,89) 66 (28,81) 67 (2,07) 68 (18,61) 70 (0,62)	106 (1,215) 108 (0,875) 110 (12,39) 111 (12,75) 112 (24,07) 113 (12,26) 114 (28,86) 116 (7,58)	196 (0,146) 198 (10,0) 199 (16,8) 200 (23,1) 201 (13,2) 202 (29,8) 204 (6,9)
Относительная атомная масса	65,39	112,411	200,59
Ковалентный радиус атома, нм	0,125	0,148	0,149
Металлический радиус атома, нм	0,138	0,154	0,157
Радиус иона Э^{2+} , нм	0,074	0,095	0,102
Первый потенциал ионизации, В	9,3941	8,9939	10,4376
Сродство к электрону, эВ	0,09	-0,27	-0,19
Электроотрицательность	1,66	1,46	1,44
Степени окисления элемента в соединениях**	+2	+2	+1, +2

* Здесь и далее в гл 22 Э = Zn, Cd, Hg

** Наиболее характерная степень окисления выделена

22.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

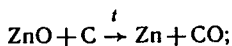
Основные физико-химические свойства

Элемент	Zn	Cd	Hg
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	Жидкий металл

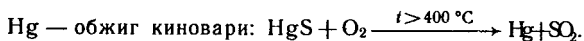
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Голубовато-бледно-серый Голубовато-серый	Серебристо-белый Сероватый	Серебристо-белый —
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	7,133	8,650	13,546
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °С	419,73	321,1	-38,72
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °С	907	765	356,73
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,0592	0,0757	0,962
Относительная электропроводность* (Hg—1)	16,3	12,8	1,0
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	130,5	112,0	61,3
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	41,7	51,8	76,2
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	388,4	231	138,8
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$ $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	— -0,763	— -0,403	0,788 0,854

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Zn, Cd — химическое восстановление или электролиз растворов соединений: 1) пирометаллургический метод — сернистые руды подвергают окислительному обжигу; полученные оксиды восстанавливают углем:

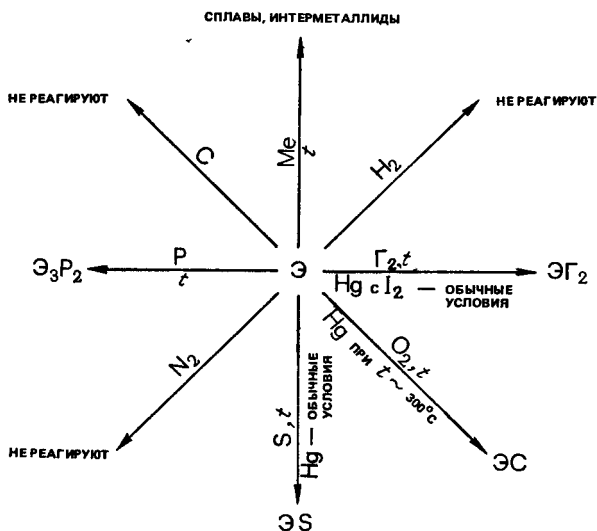


2) гидрометаллургический метод — обожженные руды растворяют в разбавленной H_2SO_4 , из полученных сульфатов Zn выделяют электролизом, Cd — вытеснением цинком.

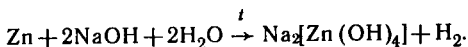
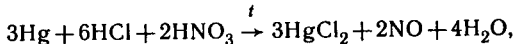
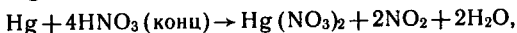
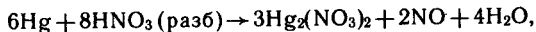
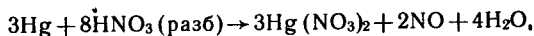
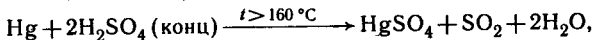
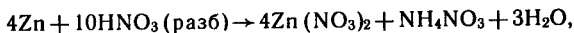
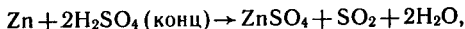
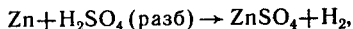
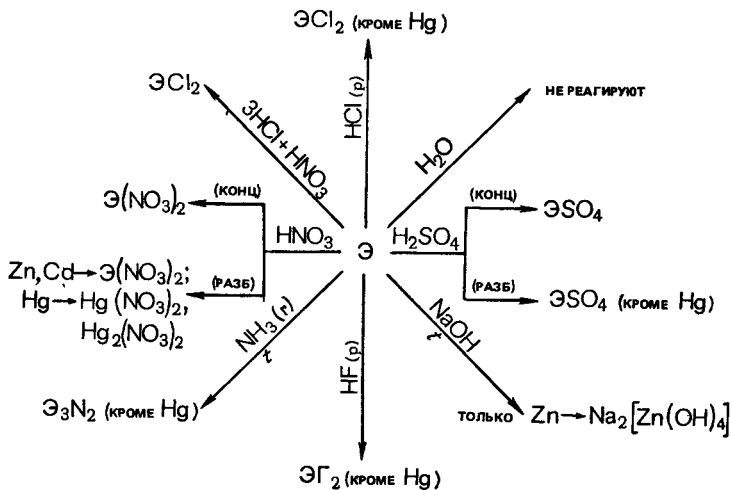


Химические свойства. Химическая активность в ряду $Zn - Hg$ понижается. Zn и Cd и их соединения сходны, проявляют одну степень окисления — $+2$. Hg из-за особой устойчивости $6s^2$ -конфигурации существенно отличается от Zn и Cd . Ртуть образует два ряда соединений со степенями окисления $+1$ и $+2$. Это единственный металл, образующий катион Hg_2^{2+} , устойчивый в водном растворе. В соединениях $Hg(II)$ велика доля ковалентной связи, многие соли $Hg(II)$ — слабые электролиты. Растворяется Hg только в кислотах-окислителях. Zn и Cd вытесняют водород из растворов кислот-неокислителей. При нагревании Zn , Cd , Hg реагируют с активными неметаллами. Элементы способны к комплексообразованию. Характерные координационные числа: 4 — для Zn ; 6 — для Cd ; для $Hg(II)$ — 2, 4, 6.

Реакции с простыми веществами



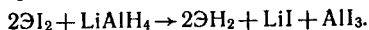
Реакции с важнейшими реагентами



22.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения с водородом. Гидриды ЭH_2 — твердые малоустойчивые вещества. Температуры разложения ZnH_2 , CdH_2 , HgH_2 соответственно равны 90; —20; —125 °С.

Получают гидриды взаимодействием иодидов металлов с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира:



Галогениды. Степени окисления +2 соответствуют

Таблица 22.1. Температуры плавления $t_{пл}$ галогенидов элементов группы IIВ, °С

Элемент группы IIВ	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Zn(II)	875	317	394	446
Cd(II)	1072	568	568	388
Hg(II)	645, разлагается	280	238	256
Hg(I)	570	525 (под давлением)	—	—

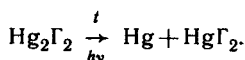
Таблица 22.2. Стандартные энтальпии образования — $\Delta_f H_{298}^\circ$ галогенидов элементов группы IIВ, кДж/моль

Элемент группы IIВ	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Zn(II)	764	415,1	329,7	208,2
Cd(II)	700	390,8	315	204
Hg(II)	—	228	169,9	105,4
Hg(I)	489,5	265,1	207,1	120,9

галогениды ЭГ_2 . Известны также галогениды Hg(I) $\text{Hg}_2\text{Г}_2$ ($\text{Г}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

ЭГ_2 в большинстве своем — бесцветные кристаллические вещества; хорошо растворимы в воде (исключение — фториды Э(II), HgBr_2 и HgI_2). Термическая устойчивость уменьшается в ряду галогенидов Zn(II) — Hg(II) и повышается при переходе от иодидов к фторидам. Температуры плавления, как правило, увеличиваются от иодидов к фторидам и наиболее высокие у галогенидов Cd(II) (исключение — CdI_2).

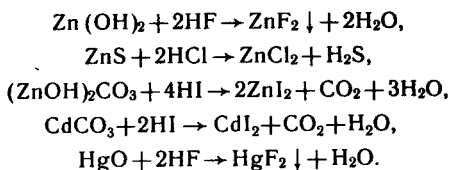
$\text{Hg}_2\text{Г}_2$ — твердые вещества различной окраски (Hg_2Br_2 — бесцветный, Hg_2F_2 и Hg_2I_2 — желтые, Hg_2Cl_2 — белый), практически нерастворимы в воде; неустойчивы, разлагаются, диспропорционируя, при нагревании или действии света:



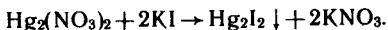
В табл. 22.1, 22.2 приведены некоторые характеристики галогенидов.

Способы получения. ЭГ_2 — прямой синтез или раство-

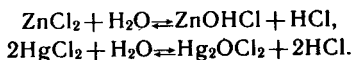
рение в галогеноводородных кислотах металлов, оксидов, гидроксидов, сульфидов, карбонатов:



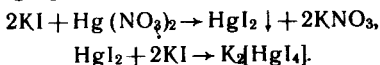
$\text{Hg}_2\Gamma_2$ — взаимодействие растворов солей Hg (I) с галогенидами щелочных металлов (основной способ):



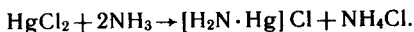
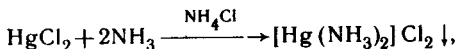
Химические свойства. $\text{Zn}\Gamma_2$ и $\text{Cd}\Gamma_2$ в водных растворах гидролизуются с образованием гидроксо-, $\text{Hg}\Gamma_2$ — оксогалогенидов:



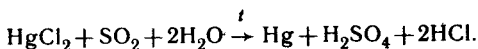
С галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов $\text{Э}\Gamma_2$, кроме HgF_2 , образуют комплексы типа $[\text{Э}\Gamma_4]^{2-}$ и $[\text{Э}\Gamma_6]^{4-}$. Особенно устойчивы комплексы $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ и $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



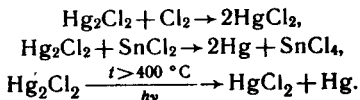
При действии раствора NH_3 на $\text{Zn}\Gamma_2$ и $\text{Cd}\Gamma_2$ образуются аммиакаты $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\Gamma_2$. Продукты взаимодействий HgCl_2 с NH_3 зависят от наличия в растворе NH_4Cl :



Галогениды Hg (II) проявляют окислительные свойства:



Галогениды Hg (I) в зависимости от условий могут окисляться и восстанавливаться; склонны к реакциям диспропорционирования:



Оксиды. Степени окисления +2 соответствуют оксиды ЭО. Известен также оксид Hg(I) Hg₂O.

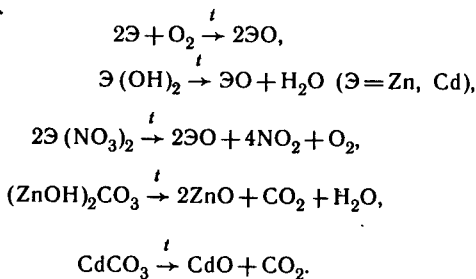
Оксиды ЭО и Hg₂O — кристаллические вещества различной окраски (ZnO — белый, CdO, Hg₂O — черные, HgO — красный или оранжевый в зависимости от дисперсности); практически нерастворимы в воде; оксиды Hg термически нестойки. Некоторые свойства оксидов приведены ниже:

Степени окисления элемента	+2		+1	
Оксид	ZnO	CdO	HgO	Hg ₂ O
Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1975	возгоняется при 700 °C	разлагается при $t > 400 ^\circ\text{C}$	разлагается при 100 °C
Стандартная энтальпия образования $-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж/моль}$	350,6	260	90,9	—

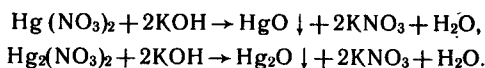
←—————
повышение термической устойчивости

←—————
—————→
усиление основных свойств
—————→

Способы получения. ЭО — прямой синтез или прокаливание гидроксидов, нитратов, карбонатов:

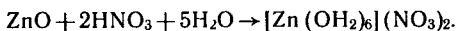


Оксиды Hg — также взаимодействие растворов солей Hg со щелочами:

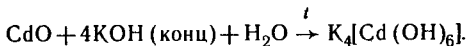
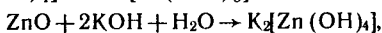


Химические свойства. Оксиды Hg обладают основными свойствами; ZnO, CdO — амфотерные оксиды. При взаимодействии ЭО с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы типа $[Э(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ и $[Э(\text{OH}_2)_6]^{2+}$; для

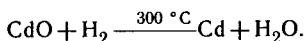
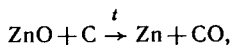
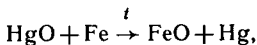
Zn (II), Cd (II), Hg (II) очень характерны кристаллогидраты:



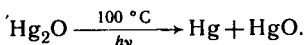
Со щелочами ZnO и CdO образуют гидроксокомплексы типа $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{1-}$:



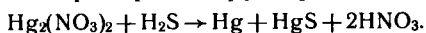
HgO проявляет окислительные свойства; ZnO, CdO восстанавливаются при действии сильных восстановителей:



Hg₂O в зависимости от условий может окисляться и восстанавливаться; характерны реакции диспропорционирования:



Соединения с другими элементами. Известны соединения Э (II) с серой ЭS. Сульфид Hg (I) неустойчив и разлагается, диспропорционируя при своем образовании:

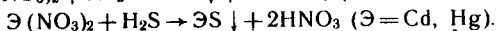
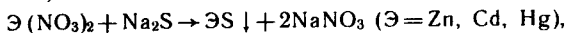


ЭS — кристаллические вещества различной окраски (ZnS — белый, CdS — желтый, HgS — красный при высокотемпературном синтезе, черный — при осаждении из растворов); практически нерастворимы в воде; термически устойчивы; тугоплавки. Некоторые свойства сульфидов элементов группы ПВ представлены ниже:

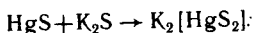
Сульфид	ZnS	CdS	HgS
Температура плавления $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1775	1475 (под давлением)	825
Стандартная энтальпия образования $-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	205	157	59
	← повышение термической устойчивости		

Получают сульфиды прямым синтезом или взаимодействием растворов солей металлов с сульфидами щелочных металлов:

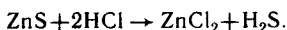
лочных металлов (CdS и HgS — также при взаимодействии с H₂S):



Реакции комплексообразования с участием сульфидов наиболее характерны для HgS, который растворяется в крепких растворах сульфидов щелочных металлов в результате образования комплексных солей типа Me₂¹[HgS₂]:

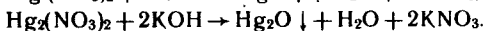
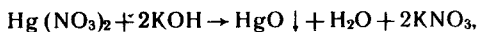


HgS растворяется также при кипячении в царской водке, ZnS — в разбавленных кислотах, CdS — в концентрированных:



22.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

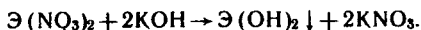
Гидроксиды Э(OH)₂ известны для Zn и Cd. Гидроксиды Hg(I) и Hg(II) неустойчивы и разлагаются при своем образовании:



Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂ — белые кристаллические вещества (Zn(OH)₂ может быть получен и в аморфном состоянии), практически нерастворимы в воде; термически нестойки, при нагревании разлагаются не плавясь, переходя в оксиды:

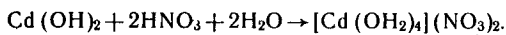
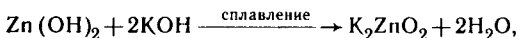
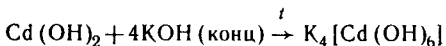
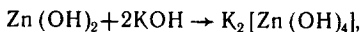
Гидроксид	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂
Температура плавления <i>t</i> _{пл.} , °C	разлагается при 125 °C	разлагается при <i>t</i> > 130 °C
Стандартная энтальпия образования —Δ _f H ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	645,4	561
	усиление основных свойств	

Получают Э(OH)₂ действием щелочей на растворы солей Э(II):

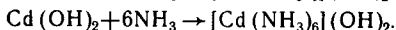
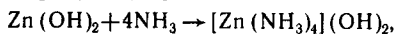


При получении $Zn(OH)_2$ следует избегать избытка щелочи.

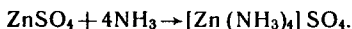
$Zn(OH)_2$ — типичное амфотерное соединение, амфотерные свойства $Cd(OH)_2$ выражены очень слабо. При взаимодействии со щелочами образуются гидроксокомплексы типа $[Э(OH)_4]^{2-}$ и $[Э(OH)_6]^{4-}$ и оксокомплексы, с кислотами — аквакомплексы типа $[Э(OH_2)_4]^{2+}$ и $[Э(OH_2)_6]^{2+}$:



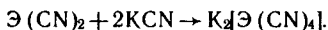
$Э(OH)_2$ легко растворяются в NH_3 с образованием аминоккомплексов, наиболее устойчивые из которых $[Э(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Э(NH_3)_6]^{2+}$:



Из соединений Zn и его аналогов в воде растворяются большинство галогенидов, сульфаты, нитраты и некоторые другие. Благодаря устойчивости конфигурации $(n-1)d^{10}$ большинство соединений $Э(II)$ бесцветны. При действии NH_3 на растворы солей $Э(II)$ легко образуются аммиакаты:



Из анионных комплексов наиболее устойчивы цианоккомплексы типа $Me_2^+[Э(CN)_4]$:



Металлическая ртуть и соединения Zn , Cd , Hg ядовиты.

На рис. 22.1 показана взаимосвязь между основными типами соединений на примере Zn .

22.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Zn и Cd находят широкое применение в производстве ряда важных сплавов (латунь, томпак, нейзильбер, подшипниковые сплавы), для защиты металлов от коррозии. Hg используется как катод при электрохимическом полу-

чении щелочей и хлора, в амальгамной металлургии для получения ряда металлов (Tl, Ga, In, Pb и др.) и сплавов тугоплавких металлов, для изготовления ламп дневного света, ртутных манометров и термометров.

Соединения Zn и его аналогов применяются в производстве минеральных красок (ZnS и ZnO), в медицине (HgCl₂, Hg₂Cl₂, HgI₂, Hg₂I₂, HgO, Hg(NO₃)₂, ZnO, ZnCl₂, ZnSO₄), фотографии (CdI₂), в производстве пергамента (ZnCl₂).

Цинк важен для всех форм жизни. Он содержится в организмах в сравнительно больших количествах, особенно много его в тканях морских животных. Цинк необходим для нормального функционирования клеточных систем. Он входит в состав фермента, который ускоряет разложение гидрокарбонатов в крови и тем самым обеспечивает необходимую скорость процессам дыхания и газообмена. Цинк входит также в состав гормона инсулина, который регулирует уровень сахара в крови.

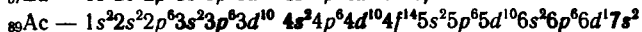
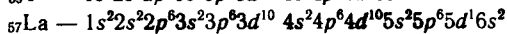
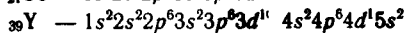
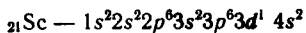
Биологическая роль Hg отсутствует, а Cd не изучена.

Соли Zn, Cd, Hg токсичны, особенно большую опасность представляют даже в малых дозах соли Cd и Hg (в частности катиона Hg²⁺). Высокой токсичностью обладают и некоторые органические соединения ртути.

Глава 23. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IIIВ

Символ элемента	Sc	Y	La	Ac
Русское название	Скандий	Иттрий	Лантан	Актиний
Латинское название	Scandium	Yttrium	Lanthanum	Actinium
Год открытия	1879	1794	1839	1899
Автор открытия	Л. Нильсон	Ю. Гадолин	К. Г. Мосандер	А. Дебьерн
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	$Sc_2[Si_2O_7]$ (тортвейтит); $Sc(PO_4) \cdot 2H_2O$ (стереттит)	YPO_4 (ксенотим); $Y_2[Si_2O_7]$ (таленит); $Be_2Y_2FeSi_2O_{10}$ (гадолинит)	(Ce, La, Th, Y) PO_4 (монацит); (Ce, La) $CO_3 \cdot F$ (бастнезит)	Присутствует в минералах урана и тория

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 4, 5, 6, 7

23.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Sc	Y	La	Ac
Атомный номер	21	39	57	89
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	45(100)	89(100)	138*(0,09) 139(99,91)	221—230 все*
Относительная атомная масса	44,9559	88,9059	138,9055	227,0278
Ковалентный радиус атома, нм	0,144	0,162	0,169	—
Металлический радиус атома, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Радиус иона Э^{3+} **, нм	0,075	0,090	0,103	0,118
Первый потенциал ионизации, В	6,5616	6,2171	5,5770	5,12
Сродство к электрону, эВ	—0,73	—0,4	0,55	—
Электроотрицательность	1,20	1,11	1,08	1,00

Степени окисления элемента в соединениях***	+3	+3	+2, +3, +4	+3
---	----	----	------------	----

* Радиоактивный изотоп.

** Здесь и далее в гл. 23 Э = Sc, Y, La, Ac.

*** Наиболее характерная степень окисления выделена.

23.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

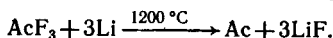
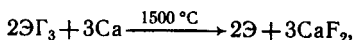
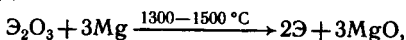
Основные физико-химические свойства

Элемент	Sc	Y	La	Ac
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	Металл (кубическая гранецентрированная)
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Серебристо-белый Зеленовато-черный	Серебристо-белый —	Серебристо-белый —	Серебристый —
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	2,99	4,47	6,15	10,1
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1541	1522	921	1050
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2831	3338	3457	3300
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,65	0,66	0,57	—
Относительная электропроводность* (Hg—1)	1,5	1,45	1,7	—
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	378,9	422,9	431,2	385
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	34,8	44,4	56,9	56

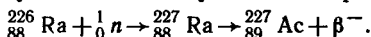
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	559,65	306,01	1886	119,8
Стандартный электродный потенциал E° , В, процесса $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$	-2,077	-2,372	-2,522	-2,6

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Обычно электролиз расплавов хлоридов или чаще металлотермическая обработка фторидов и оксидов:

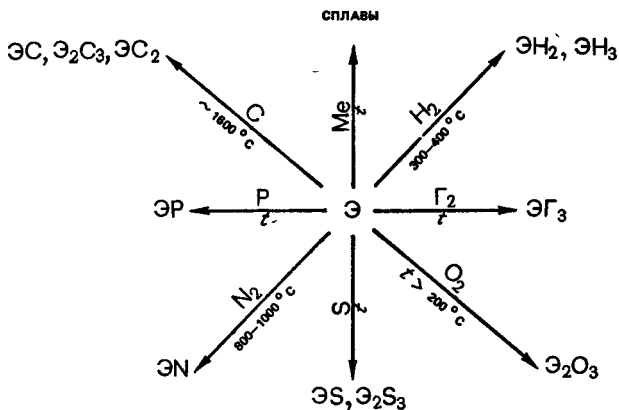


Ac — также искусственным путем в ядерных реакторах:

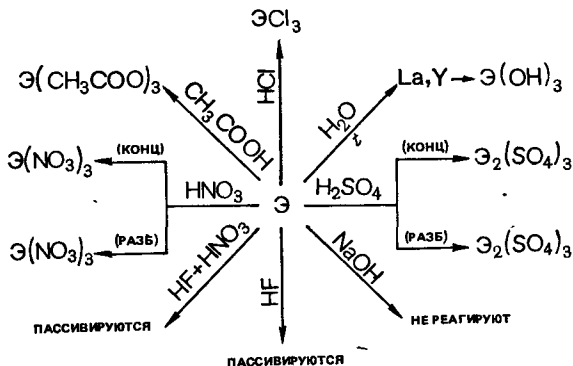


Химические свойства. Sc, Y, La и Ac являются весьма активными металлами, уступая по химической активности только щелочным и щелочноземельным металлам. С основными кислотами реагируют уже на холоде, медленно окисляются на воздухе, резко увеличивая свою активность при нагревании. Реакционная способность растет в ряду Sc—Ac.

Реакции с простыми веществами



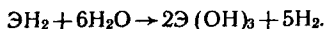
Реакции с важнейшими реагентами



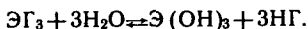
23.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Практически во всех своих соединениях элементы группы IIIВ проявляют степень окисления +3. При этом устойчивость бинарных соединений от Sc до Ac растет. Соединения Э^{3+} чаще всего белые кристаллические вещества.

Соединения с водородом. Это в основном твердые гидриды ЭH_2 (при недостатке водорода) и ЭH_3 (при избытке); электропроводны. Гидриды ЭH_2 легко окисляются кислородом и реагируют с водой:



Галогениды. Все галогениды при обычных условиях — твердые вещества, причем температура плавления фторидов ($\sim 1400^\circ\text{C}$) существенно выше, чем остальных галогенидов (от 700 до 1000°C). Фториды в отличие от остальных соединений этого типа негигроскопичны и нерастворимы в воде. Галогениды ЭГ_3 ($\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) гидролизуются обычно по схеме



При нагревании образуются оксогалогениды типа ЭOG .

Устойчивость соединений в ряду $\text{ЭF}_3, \text{ЭCl}_3, \text{ЭBr}_3, \text{ЭI}_3$ убывает.

Оксиды. Все оксиды, соответствующие основной степени окисления +3, белые кристаллические вещества,

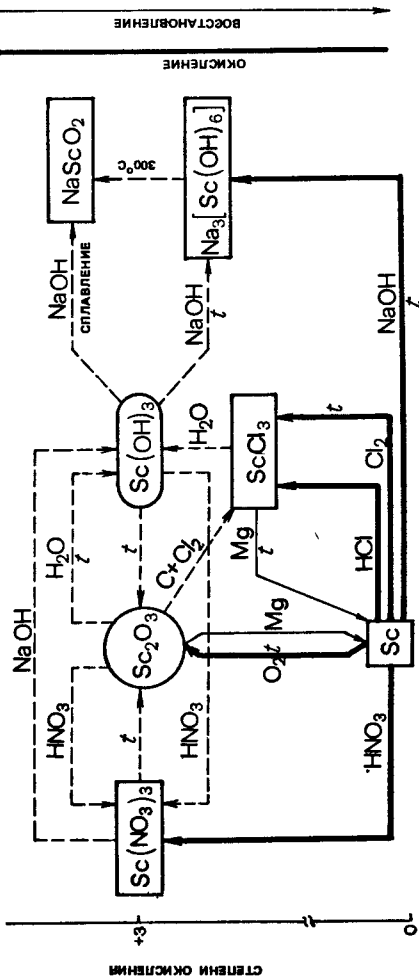


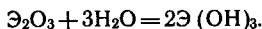
Рис. 23.1. Взаимопревращения основных соединений скандия

плохо растворимые в воде и щелочах и хорошо — в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Некоторые свойства оксидов приведены ниже:

Оксид	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ac ₂ O ₃
Энтальпия образования Δ _f H ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	2450	2430	2280	—
Температура плавления t _{пл} , °С	1908	1905	1795	—

↑ усиление основных свойств

С водой оксиды взаимодействуют по схеме

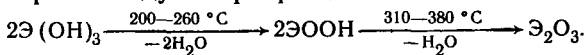


Это взаимодействие усиливается в ряду Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Ac₂O₃.

Соединения с другими элементами. Скандий и его аналоги образуют с бором, углеродом, кремнием, азотом, фосфором, серой тугоплавкие соединения, часто с металлическими свойствами, например ScN, LaC₂, Sc₅Si₃, Sc₃Si₅, ScSi₂. Многие из них не обладают стехиометрическим составом.

23.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

При обработке солей Э⁺³ растворами щелочей (или водным аммиаком) получают белые студнеобразные осадки Э(OH)₃, труднорастворимые в воде, но растворимые в минеральных кислотах. При нагревании они постепенно теряют воду и превращаются в оксиды:



Исключая амфотерный Sc(OH)₃, гидроксиды являются довольно сильными основаниями, причем основные свойства усиливаются от Sc(OH)₃ до Ac(OH)₃.

При обработке оксидов и гидроксидов минеральными кислотами образуются соответствующие соли Э⁺³. Многие из них выделяются в виде различных кристаллогидратов.

На рис. 23.1 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений элементов группы IIIB на примере Sc.

23.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Sc, Y, La используются как легирующие добавки при изготовлении специальных сплавов, стойких к высоким температурам и коррозии. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ применяются в качестве катализаторов в производстве огнеупорной керамики, ферритов, лазерных материалов.

La и его оксид широко используются при изготовлении оптических приборов. В радиотехнике и радиоэлектронике нашли применение халькогениды скандия. Получены высокотемпературные проводники на основе оксидов стронция и лантана.

Оксиды иттрия и лантана широко используются в качестве основных компонентов высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Биологическая роль элементов группы IIIВ не выяснена. Предположительно, Sc и Y могут быть канцерогенно-опасными. Все соединения актиния ядовиты и работа с ним опасна вследствие того, что он является α -излучателем.

Глава 24. ЛАНТАНИДЫ (РЗЭ)*

Символ элемента	Русское название	Латинское название	Год открытия	Автор открытия	Содержание в земной коре, массовая доля, %	Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)
Ce	Церий	Cerium	1803	Й. Берцелиус, В. Гизингер	$7 \cdot 10^{-3}$	(Ce, La...) PO ₄ (монацит); Ce ₂ Si ₂ O ₇ (церит)
Pr	Празеодим	Praseodymium	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	$9 \cdot 10^{-4}$	Изоморфная примесь в минералах РЗЭ
Nd	Неодим	Neodymium	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	$3,7 \cdot 10^{-3}$	Изоморфная примесь в минералах РЗЭ
Pm	Прометий	Promethium	1946	Дж. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Корнэлл	—	—
Sm	Самарий	Samarium	1879	П. Лекок де Буабодран	$8 \cdot 10^{-4}$	Изоморфная примесь в минералах РЗЭ
Eu	Европий	Eurorium	1901	Э. Демарсэ	$1,3 \cdot 10^{-4}$	То же
Gd	Гадолиний	Gadolinium	1880	Ж. Мариньяк	$8 \cdot 10^{-4}$	» »
Tb	Тербий	Terbium	1843	К. Мосандер	$4,3 \cdot 10^{-4}$	» »
Dy	Диспрозий	Dysprosium	1886	П. Лекок де Буабодран	$5 \cdot 10^{-4}$	» »
Ho	Гольмий	Holmium	1879	П. Клеве	$1,7 \cdot 10^{-4}$	» »
Er	Эрбий	Erbium	1843	К. Мосандер	$3,3 \cdot 10^{-4}$	» »
Tm	Тулий	Tulium	1879	П. Клеве	$2,7 \cdot 10^{-5}$	» »
Yb	Иттербий	Ytterbium	1878	Ж. Мариньяк	$3,3 \cdot 10^{-5}$	» »
Lu	Лютеций	Lutetium	1907	Ж. Урбэн	$8 \cdot 10^{-5}$	» »

* РЗЭ — редкоземельные элементы.

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

Элемент	Строение электронных оболочек					
	внутренних	внешних				
		4f	5s	5p	5d	6s
⁵⁸ Ce	$1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 4p^6 4d^{10}$	2	2	6	—	2
⁵⁹ Pr		3	2	6	—	2
⁶⁰ Nd		4	2	6	—	2
⁶¹ Pm		5	2	6	—	2
⁶² Sm		6	2	6	—	2
⁶³ Eu		7	2	6	—	2
⁶⁴ Gd		7	2	6	1	2
⁶⁵ Tb		9	2	6	—	2
⁶⁶ Dy		10	2	6	—	2
⁶⁷ Ho		11	2	6	—	2
⁶⁸ Er		12	2	6	—	2
⁶⁹ Tm		13	2	6	—	2
⁷⁰ Yb		14	2	6	—	2
⁷¹ Lu		14	2	6	1	2

24.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Атомный номер	Массовые числа природных изотопов*	Относительная атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Радиус иона Z^{3+} , нм	Первый потенциал ионизации, В	Сродство к электрону, эВ	Электронная плотность	Степени окисления в соединениях***
Ce	58	136, 138, 140, 142	140,115	0,165	0,182	0,101	5,47	—	1,08	+3, +4
Pr	59	141	140,9077	0,165	0,183	0,099	5,42	—	1,07	+3, +4
Nd	60	142, 144, 145, 146	144,24	0,164	0,182	0,098	5,49	—	1,07	+3
Pm	61	—	144,9127	0,163	—	0,097	5,55	—	1,07	+3
Sm	62	147, 149, 152, 154	150,36	0,162	0,180	0,096	5,63	—	1,07	+2, +3
Eu	63	151, 153	151,965	0,185	0,204	0,095	5,664	—	1,01	+2, +3
Gd	64	155, 156, 157, 160	157,25	0,161	0,180	0,094	6,16	—	1,11	+3
Tb	65	159	158,9253	0,159	0,178	0,092	5,85	—	1,10	+3, +4
Dy	66	161, 162, 163, 164	162,50	0,159	0,177	0,091	5,93	—	1,10	+3, +4
Ho	67	165	164,9303	0,158	0,177	0,090	6,02	—	1,10	+3
Er	68	166, 167, 168, 170	167,26	0,157	0,176	0,089	6,10	—	1,11	+3
Tm	69	169	168,9342	0,156	0,175	0,088	6,181	—	1,11	+2, +3
Yb	70	171, 172, 173, 174	173,04	0,157	0,194	0,087	6,25	—	1,06	+2, +3
Lu	71	175, 176	174,967	0,156	0,175	0,086	6,15	—	1,14	+3

* Выделены массовые числа наиболее распространенных изотопов. ** Здесь и далее в гл. 24 Э — лантаниды. *** Выделены наиболее характерные степени окисления.

24.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

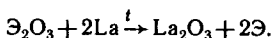
Символ элемента	Тип кристаллической решетки металла	Цвет	Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	Температура плавления $t_{пл}$, °С	Температура кипения $t_{кип}$, °С	Удельное электрическое сопротивление ρ , мОм·м	Относительная электропроводность* (Hg=1)	Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг·К)	Стандартный электродный потенциал E° , В, процесс $Э_{3+} + 3e^- = Э$
Se	Гексагональная	Серебристо-белый	6,79	799	3426	0,753	1,3	467,2	69,62	193	-2,483
Pt	»	Серо-желтый	6,77	932	3512	0,70	1,4	373,0	73,01	191	-2,462
Nd	»	Желтовато-белый	7,01	1021	3068	0,64	1,5	127,8	77,8	190	-2,431
Pm	»	Металлический	7,22	1168	2727	—	—	264	72,01	190	-2,423
Sm	Ромбоэдрическая	Серебристо-белый	7,52	1077	1791	1,05	0,9	207,2	68,12	180	-2,414

Eu	Кубическая объем- ноцентрированная	То же	5,24	822	1597	0,813	1,2	176,3	77,8	173	-2,407
Gd	Гексагональная	» »	7,89	1312	3266	1,44	0,7	400,6	67,8	175	-2,397
Tb	»	» »	8,23	1356	3123	1,16	0,8	389,4	73,05	179	-2,391
Dy	»	» »	8,55	1412	2562	0,91	1,1	298,9	74,78	169	-2,353
Ho	»	» »	8,79	1474	2695	0,90	1,1	293,1	74,36	165	-2,319
Er	»	» »	9,06	1529	2863	0,85	1,1	278,0	73,14	168	-2,296
Tm	»	» »	9,32	1545	1947	0,90	1,1	247,4	74,01	160	-2,278
Yb	Кубическая грани- центрированная	» »	6,96	824	1193	0,27	3,6	152,0	62,76	149	-2,267
Lu	Гексагональная	» »	9,84	1663	3395	0,68	1,4	427,9	49,16	154	-2,255

Способы получения. Основной проблемой при получении лантанидов является разделение смеси их соединений, что представляет большие трудности вследствие близости свойств этих элементов. В настоящее время эта операция осуществляется с помощью ионообменных методов.

Получение элементов в металлическом состоянии из природного сырья происходит в несколько стадий: растворение рудных концентратов в H_2SO_4 , HNO_3 или растворах щелочей; разделение и очистка соединений; выделение фторидов, хлоридов или оксидов; металлотермическое восстановление (с помощью Ca или Mg) или электролиз расплавов хлоридов.

Некоторые лантаниды (Sm, Eu, Yb) получают в результате процесса

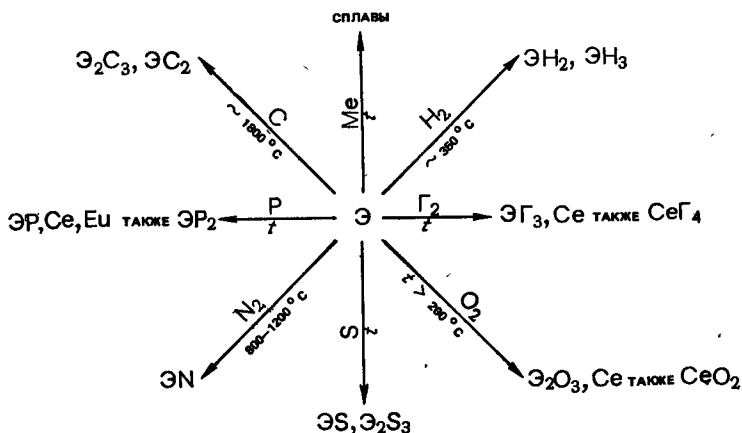


Химические свойства. Лантаниды — типичные металлы, причем более резко металлические свойства выражены у элементов *цериевой группы* (Ce — Gd).

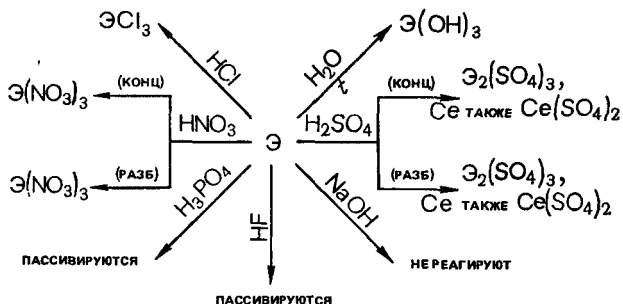
Лантаниды весьма реакционноспособны: легко окисляются на воздухе, при нагревании горят, превращаясь в $Э_2O_3$ (Ce — в CeO_2); реагируют с H, C, S, Si, P, галогенами и другими неметаллами при повышенных температурах.

Все лантаниды реагируют с водой (выделяя H_2), NH_3 , кислотами (кроме HF и H_3PO_4 — из-за образования пленки нерастворимых солей).

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



24.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

У всех лантанидов в бинарных соединениях наиболее устойчивая степень окисления $+3$, лишь у Ce, Pr, Tb проявляется и степень окисления $+4$, а у Eu и Yb — $+2$.

Соединения с водородом. Обычно лантаниды образуют гидриды состава ЭH_2 (солеподобные вещества со структурой типа CaF_2), а также (за исключением Eu и Yb) соединения, приближающиеся по составу к ЭH_3 .

Гидриды являются очень активными веществами, энергично взаимодействующими с H_2O , O_2 , галогенами. Особенно реакционноспособны гидриды типа ЭH_3 .

Галогениды. Все лантаниды образуют галогениды типа ЭГ_3 — твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, растворимые (кроме фторидов) в воде и спиртах.

Термодинамическая устойчивость галогенидов одинакового типа снижается в ряду Ce—Lu и по мере уменьшения радиусов ионов Э^{3+} .

Из водных растворов галогениды обычно выделяются в виде кристаллогидратов типа $\text{ЭГ}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (чаще всего $n=6$).

Ионы Э^{3+} почти не гидролизуются, поскольку Э(OH)_3 — довольно сильные основания.

Для Nd, Sm, Tm и Yb известны малоустойчивые при обычных условиях галогениды типа ЭГ_2 .

Оксиды. Все лантаниды образуют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ — твердые, кристаллические, тугоплавкие вещества, характеризующиеся высокими энтальпиями образования.

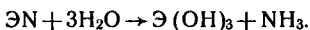
Это — основные оксиды, в воде практически нерастворимые, но энергично взаимодействующие с ней с образованием гидроксидов (оксиды тяжелых лантанидов реагируют с большим трудом). Оксиды поглощают воду и углекислый газ из воздуха.

Они хорошо растворимы в кислотах, образуют при этом соли. Интенсивность их взаимодействия уменьшается при переходе от Ce_2O_3 к Lu_2O_3 .

Наиболее удобный способ получения $\text{Э}_2\text{O}_3$ — термическое разложение нитратов.

Для Ce, Pr, Tb известны оксиды типа ЭO_2 , а для Eu, Sm, Yb — типа ЭО (малоустойчивые).

Соединения с другими элементами. Лантаниды при повышенных температурах образуют сравнительно легко нитриды ЭN, фосфиды ЭP, арсениды ЭAs — твердые, солеподобные вещества, отличающиеся достаточно высокой реакционной способностью, например нитриды способны реагировать с водой:



Все лантаниды, исключая Eu, образуют сульфиды типа $\text{Э}_2\text{S}_3$. Для некоторых элементов известны сульфиды типа ЭС , $\text{Э}_3\text{S}_4$. Все сульфиды отличаются высокими температурами плавления, устойчивы к действию воды и воздуха, но разлагаются кислотами.

С углеродом и кремнием лантаниды образуют карбиды типа ЭС_2 и $\text{Э}_2\text{C}_3$ и силициды ЭСi_2 . Это твердые, солеподобные вещества с высокими температурами плавления. Карбиды легко разлагаются водой с образованием углеводородов.

24.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Для всех лантанидов характерны гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$, для церия — также $\text{Ce}(\text{OH})_4$, а для Eu и Yb — типа $\text{Э}(\text{OH})_2$.

Гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$ получают в виде аморфных осадков путем обменных реакций. Они практически неамфотерны (не растворяются в щелочах), но легко реагируют с кислотами, образуя соли катионов Э^{3+} ; в воде практически нерастворимы.

В ряду Ce—Lu основной характер гидроксидов ослабляется, уменьшаются термодинамическая устойчивость и растворимость.

Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ — значительно более слабое основание, чем $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

Гидроксиды $\text{Eu}(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}(\text{OH})_2$ — сильные основания, заметно растворимые в воде.

Из солей кислородсодержащих кислот Э^{3+} хорошо растворимы в воде нитраты и сульфаты, плохо — карбонаты, фосфаты, оксалаты.

Все соли легко образуют кристаллогидраты. Гидратированные ионы окрашены в разные цвета: Ce^{3+} — бесцветный, Ce^{4+} — ярко-желтый, Pr^{3+} — желто-зеленый, Nd^{3+} — красно-фиолетовый, Pm^{3+} — розовый, Sm^{3+} — желтый, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} — бесцветные, Dy^{3+} — желтовато-зеленый, Ho^{3+} — коричнево-желтый, Er^{3+} — розовый, Tm^{3+} — бледно-зеленый, Yb^{3+} — бесцветный.

Взаимосвязь между основными типами соединений на примере Ce показана на рис. 24.1.

24.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Основная область применения лантанидов — металлургия, где они используются как добавки к различным сплавам. Оксиды этих элементов применяются в качестве катализаторов, входят в состав многих лазерных и ферромагнитных материалов, широко используются в оптической промышленности, в производстве специальных сортов стекол. В последние годы они нашли применение в качестве важных компонентов керамических сверхпроводящих материалов, твердотельных лазеров непрерывного излучения, входят в состав некоторых катализаторов крекинга нефти, используются в атомной энергетике.

Биологическая роль отсутствует. Малотоксичны.

Глава 25. АКТИНИДЫ

Символ элемента	Русское название	Латинское название	Год открытия	Автор открытия	Содержание в земной коре, массовая доля, %	Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)
Th	Торий	Thorium	1828	Й. Берцелиус	$1,3 \times 10^{-3}$	ThSiO_4 (торит); $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ (торианит)
Pa	Протактиний	Protactinium	1918	О. Ган, Л. Мейтнер, Ф. Содди, Дж. Крэнстон	$1 \cdot 10^{-10}$	Примесь в урановых рудах
U	Уран	Uranium	1789	М.-Г. Клапрот	$2,5 \times 10^{-4}$	$(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ (уранинит); U_3O_8 (настуран)
Np	Нептуний	Neptunium	1940	Э. М. Макмиллан, Ф. Х. Эйбелсон	—	Примесь в урановых рудах
Pu	Плутоний	Plutonium	1940	Г. Сиборг и др.	—	Следы в урановых рудах
Am	Америций	Americium	1945	Г. Сиборг и др.	—	—
Cm	Кюрий	Curium	1944	Г. Сиборг и др.	—	—
Bk	Берклий	Berkelium	1949	Г. Сиборг и др.	—	—
Cf	Калифорний	Californium	1950	Г. Сиборг и др.	—	—
Es	Эйнштейний	Einsteinium	1952	А. Гиорсо и др.	—	—

Символ элемента	Русское название	Латинское название	Год открытия	Автор открытия	Содержание в земной коре, массовая доля, %	Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)
Fm	Фермий	Fermium	1952	Г. Сиборг, А. Гиорсо и др.	—	—
Md	Менделеев	Mendelevium	1955	Г. Сиборг и др.	—	—
No	Нобелий	Nobelium	1958	А. Гиорсо, Г. Сиборг	—	—
Lr	Лоуренсий	Lourencium	1961	А. Гиорсо и др.	—	—

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

Элемент	Строение электронных оболочек					
	внутренних	внешних				
		5f	6s	6p	6d	7s
⁹⁰ Th		—	2	6	2	2
⁹¹ Pa		2	2	6	1	2
⁹² U		3	2	6	1	2
⁹³ Np		4	2	6	1	2
⁹⁴ Pu		6	2	6	—	2
⁹⁵ Am		7	2	6	—	2
⁹⁶ Cm		7	2	6	1	2
⁹⁷ Bk		9	2	6	—	2
⁹⁸ Cf		10	2	6	—	2
⁹⁹ Es		11	2	6	—	2
¹⁰⁰ Fm		12	2	6	—	2
¹⁰¹ Md		13	2	6	—	2
¹⁰² No		14	2	6	—	2
¹⁰³ Lr		14	2	6	1	2

25.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Атомный номер	Массовые числа природных изотопов*	Относительная атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Радиус иона, нм (в скобках — заряд)	Первый потенциал ионизации, В	Сродство к электрону, эВ	Относительная электроотрицательность	Степени окисления элемента в соединениях**
Th	90	232 238	232,0381	0,165	0,180	0,109 (+3) 0,099 (+4)	6,08	—	1,11	+2, +3, +4
Pa	91	231, 234 и др.	231,0359	—	0,162	0,106 (+3) 0,091 (+4)	5,89	—	1,14	+3, +4, +5
U	92	238, 235, 234	238,0289	0,142	0,153	0,103 (+3) 0,083 (+6)	6,19	—	1,22	+3, +4, +5, +6
Np	93	следы 237, 238	237,0482	—	0,150	0,102 (+3) 0,088 (+4)	6,20	—	1,22	+3, +4, +5, +6, +7
Pu	94	—	244,0642	—	0,158	0,100 (+3) 0,090 (+4)	6,06	—	1,22	+3, +4, +5, +6, +7
Am	95	—	243,0614	—	0,184	0,099 (+3)	5,99	—	1,2	+2, +3, +4, +5, +6
Cm	96	—	247,0703	—	—	0,098 (+3)	6,09	—	1,2	+3, +4
Bk	97	—	247,0703	—	—	—	6,30	—	1,2	+3, +4

Элемент	Атомный номер	Массовые числа природных изотопов*	Относительная атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Радиус иона, нм (в скобках — заряд)	Первый потенциал ионизации, В	Сродство к электрону, эВ	Относительная электроотрицательность	Степени окисления элемента в соединениях ^у
Cf	98	—	251,0796	—	—	0,097 (+3)	6,30	—	1,2	+2, +3, +4
Es	99	—	252,083	—	—	0,098 (+3)	6,42	—	1,2	+2, +3
Fm	100	—	257,0951	—	—	0,097 (+3)	6,50	—	1,2	+2, +3
Md	101	—	258,10	—	—	0,096 (+3)	6,58	—	1,2	+2, +3
No	102	—	259,1009	—	—	0,095 (+3)	6,64	—	1,2	+2, +3
Lr	103	—	260,11	—	—	0,094 (+3)	6,75	—	1,2	+3

* Выделены массовые числа наиболее распространенных изотопов.

** Выделены наиболее характерные степени окисления.

25.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

Элемент	Тип кристаллической решетки при обычных условиях	Цвет	Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	Температура плавления $t_{пл}$, °С	Температура кипения $t_{кип}$, °С	Удельное электрическое сопротивление ρ , мОм·м	Относительная электрическая проводимость* (Hg — 1)	Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}^0 кДж/моль	Стандартная энтропия S_{298}^0 Дж/(моль·К)	Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг·К)	Стандартный электродный потенциал E^0 , В, процесс $Z^{3+} + 3e^- = Z^{0}$
Th	Кубическая гранцентрированная	Серебристо-белый	11,72	1750	4787	0,186	5,2	571,9	53,42	117,9	-1,899 (Th ⁴⁺)
Pa	Тетрагональная	Светло-серый	15,37	1840	4027	—	—	544,3	51,9	119,5	-1,46 (Pa ⁴⁺)
U	Ромбическая	Серебристо-серый	18,95	1132	3745	0,264	3,7	490,7	50,21	115,9	-1,780
Np	Ромбодрическая	Серебристо-белый	20,25	640	3900	—	—	—	50,45	124,3	-1,856
Pu	Моноклинная	То же	19,84	641	3235	1,45	0,7	—	51,5	145,5	-2,031

Am	Гексагональная	То же	13,67	994	2607	—	—	—	54,84	106,4	—2,32
Cm	»	»	13,30	1340	3200	—	—	—	71,96	111,8	—2,06
Bk	»	»	14,79	987	2600	—	—	—	76,4	115,8	—1,05
Cf	»	—	15,0	900	1470	—	—	—	77,4	116,7	—1,93
Es	Кубическая гране- центрированная	—	—	860	1500	—	—	—	—	—	—2,0
Fm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1,96
Md	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1,7
No	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1,2
Lr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—2,06

* Данные приведены для температуры 298 К.

** Здесь и далее в гл. 25 Э — актиниды.

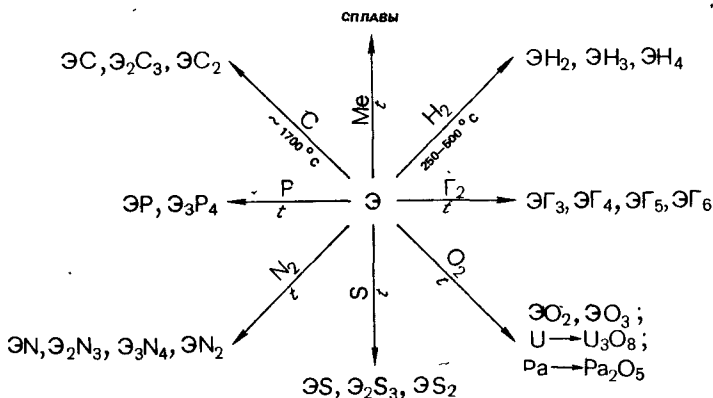
Способы получения. Th, Pa и U встречаются в природе и поэтому могут быть получены из их соединений электролизом расплавов или с помощью металлотермического восстановления типа:



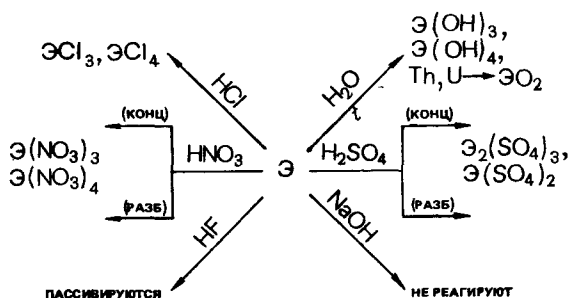
Остальные актиниды получают с помощью различных ядерных превращений. Причем Bk и последующие актиниды образуются в столь ничтожных количествах, что их металлические свойства практически не изучены.

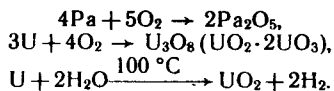
Химические свойства. Th, Pa, U, Np, Pu, Am и Cm представляют собой типичные металлы с относительно высокой химической активностью. На воздухе они быстро окисляются кислородом и азотом; при нагревании взаимодействуют с большинством других неметаллов; довольно легко окисляются водой и кислотами; со щелочами при обычных условиях не взаимодействуют.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами

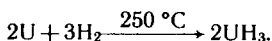




25.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях актиниды проявляют степени окисления от +2 до +6. Для элементов первой группы (от Th до Cm) наиболее характерны +4 и +6, а для более тяжелых — +3.

Соединения с водородом. Th, U и другие актиниды активно реагируют с водородом, образуя гидриды переменного состава, твердые металлоподобные соединения, например:



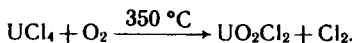
При более высоких температурах гидриды разлагаются, а на воздухе могут воспламеняться.

Галогениды. При взаимодействии с галогенами актиниды образуют соединения различного типа от ЭГ₃ до ЭГ₆ (последние особенно характерны для урана и плутония, например UF₆, PuF₆).

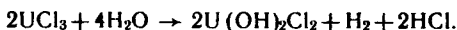
Хлориды могут быть также получены хлорированием оксидов в жидкой фазе.

Устойчивость галогенидов в высших степенях окисления невелика. Многие из них легко возгоняются в вакууме при повышенных температурах, гидролизуются водой, диспропорционируют.

Тетрагалогениды (особенно фториды) тугоплавки, труднорастворимы в воде. При взаимодействии с кислородом они образуют оксогалогениды:



Тригалогениды Th, Pa, U, Np являются сильными восстановителями (разлагают воду):



Оксиды. Актиниды образуют оксиды различного типа от ЭО до ЭО₃. Для Th, Pa, U, Np и Am наиболее характерен тип ЭО₂ — твердые, тугоплавкие соединения, практически не взаимодействующие с водой, разбавленными кислотами и щелочами (даже при сплавлении).

При более сильном нагревании уран образует оксиды типа U_3O_8 и UO_3 (соединения, как правило, нестехиометрического состава). UO_3 может быть получен также разложением диураната аммония:



Все оксиды урана легко растворяются в HNO_3 с образованием солей иона UO_2^{2+} .

Соединения с другими элементами. Непосредственное взаимодействие актиноидов с В, С, Si, N, P, As, Sb, Se, Te и т. д. приводит к образованию твердых металлоподобных соединений, часто нестехиометрических по составу. Одни из этих соединений химически инертны, другие, например US , огнеупорны.

25.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

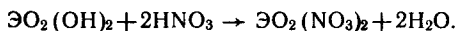
Гидроксиды актиноидов типа $\text{Э}(\text{ОН})_3$ малорастворимы в воде и проявляют отчетливо выраженные основные свойства, например легко взаимодействуют с кислотами, образуя соли катионов Э^{3+} .

Гидроксиды $\text{Э}(\text{ОН})_4$ проявляют слабо выраженные основные свойства.

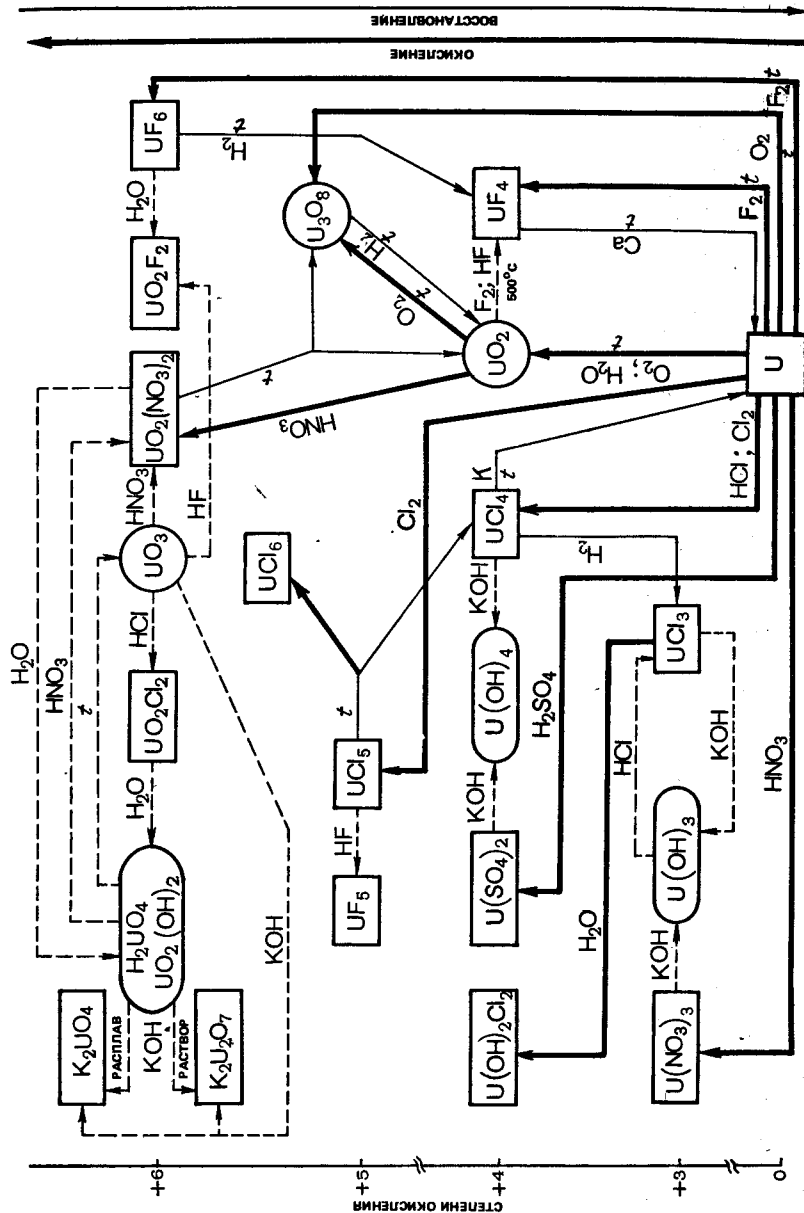
Нитраты и сульфаты катионов как Э^{3+} , так и Э^{4+} хорошо растворимы в воде, а фосфаты, карбонаты и другие соли плохо растворимы. Растворимые соли сильно гидролизуются.

Гидроксиды актиноидов в степенях окисления $+5$ и $+6$ проявляют слабоосновные свойства. В водных растворах устойчивы их сложные катионы типа $\overset{+5}{\text{Э}}\text{O}_2^+$ и $\overset{+6}{\text{Э}}\text{O}_2^{2+}$, имеющие собственные названия: UO_2^{2+} — уранил, NpO_2^{2+} — нептунил, PaO_2^+ — протактинил и т. д.

Общие формулы гидроксидов этого типа — $\overset{+5}{\text{Э}}\text{O}_2(\text{ОН})$ и $\overset{+6}{\text{Э}}\text{O}_2(\text{ОН})_2$, хотя иногда их изображают в виде кислот: $H\text{ЭO}_3$ и $H_2\text{ЭO}_4$. Однако кислотные свойства у них практически не выражены и при взаимодействии с кислотами эти гидроксиды образуют соли соответствующих комплексных катионов:



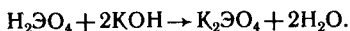
Большинство производных $\overset{+5}{\text{Э}}\text{O}_2^+$ хорошо кристалли-



Р и с. 25.1. Взаимпревращения основных соединений урана

зуются и легко растворяются в воде, являются солями и солеподобными веществами.

Кислотные признаки H_2EO_4 проявляют лишь при сплавлении со щелочами:



Получаемые при этом уранаты (VI), нептулаты (VI), плутонаты (VI) малостойки и разрушаются водой.

На рис. 25.1 показана схема взаимосвязи между основными типами соединений на примере урана.

25.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Применение актиноидов и их соединений связано в основном с использованием атомной энергии. Так, U, Th и Pu являются ядерным горючим, используемым в реакторах и других устройствах. Торий представляет интерес как легирующая добавка при получении жаропрочных сплавов. ThO_2 — составная часть некоторых катализаторов и огнеупоров.

Уран обладает определенными биогенными свойствами. Является составной частью некоторых животных и растительных организмов (в частности, большие концентрации U обнаружены в некоторых грибах). Введение урана в животные организмы снижает активность многих ферментов. Биологическая роль остальных элементов группы изучена мало. Все соединения актинидов радиоактивны (α -излучатели), поэтому работа с ними опасна и требует особых мер предосторожности.

Глава 26. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IVB

Символ элемента	Ti	Zr	Hf	Ku
Русское название	Титан	Цирконий	Гафний	Курчатовий
Латинское название	Titanium	Zirconium	Hafnium	Kurchatovium
Год открытия	1795	1789	1923	1964 (синтезирован)
Автор открытия	М. Г. Клапрот	М. Г. Клапрот	Д. Хевеши, Д. Костер	Г. Н. Флеров и др.

Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,63	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	TiO ₂ (рутил, брукит, анатаз); FeTiO ₃ (ильменит); FeTiO ₃ × nFe ₃ O ₄ (титаномагнетит)	ZrO ₂ (бадделейт); ZrSiO ₄ (циркон)	Спутник циркония (например, в бадделейте, цирконе)	—

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

 ${}_{22}\text{Ti} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
 ${}_{40}\text{Zr} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
 ${}_{72}\text{Hf} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
 ${}_{104}\text{Ku} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$

СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (номер периода) = 4, 5, 6, 7

26.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Ti	Zr	Hf	Ku
Атомный номер	22	40	72	104
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	46 (7,95) 47 (7,75) 48 (73,45) 49 (5,51) 50 (5,34)	90 (51,5) 91 (11,2) 92 (17,1) 94 (17,4) 96 (2,8)	174 (0,18) 176 (5,15) 177 (18,39) 178 (27,08) 179 (13,78) 180 (35,44)	
Относительная атомная масса	47,88	91,224	178,49	261,11
Ковалентный радиус атома, нм	0,132	0,145	0,144	

Металлический радиус атома, нм	0,147	0,160	0,159	0,16*
Радиус иона, нм, Э^{2+**} Э^{3+} Э^{4+}	0,086 0,067 0,0605	— — 0,072	— — 0,071	— — —
Первый потенциал ионизации, В	6,82	6,837	6,66	
Сродство к электрону, эВ	0,63	1,13	0,15	
Электроотрицательность	1,32	1,23	1,33	
Степени окисления элемента в соединениях***	+2, +3, +4	+2, +3, +4	+2, +3, +4	+4

* Предсказываемые данные.

** Здесь и далее в гл. 26 Э=Ti, Zr, Hf.

*** Выделены наиболее характерные степени окисления.

26.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Основные физико-химические свойства

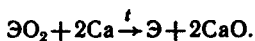
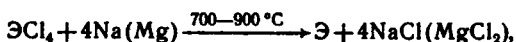
Элемент	Ti	Zr	Hf	Ku
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)	—
Цвет	в компактном состоянии	Серебристо-белый	Серо-стальной	—
	в порошкообразном состоянии	Темно-серый	Черный	—
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	4,54	6,51	13,31	18**
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1660	1852	2230	2100**
Температура кипения $t_{кип}$, °С	3287	4377	5197	5500**

Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,576	0,46	0,41	
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	1,65	2,1	2,3	
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	471,4	608,3	619,2	
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	30,6	39,0	43,6	
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	521	289	143	
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$ $\text{Э}^{4+} + 4e^- = \text{Э}$	-1,21 —	— -1,529	— -1,70	

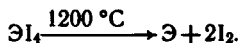
* Данные приведены для температуры 298 К.

** Предсказываемые данные.

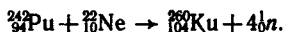
Способы получения. Ti, Zr, Hf — обычно из оксидов или галогенидов в вакууме или в атмосфере инертных газов (вследствие высокой химической активности этих элементов при высоких температурах), как правило, с помощью металлотермии:



Высокочистые металлы — при разложении тетраидов в вакууме:



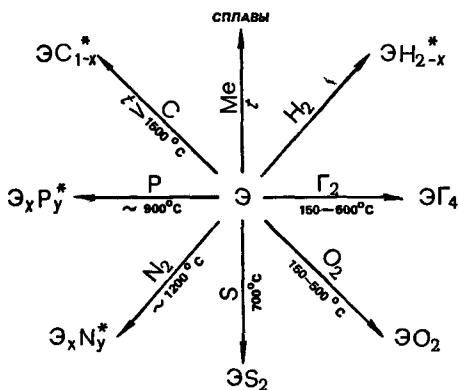
Ku — ядерный синтез:



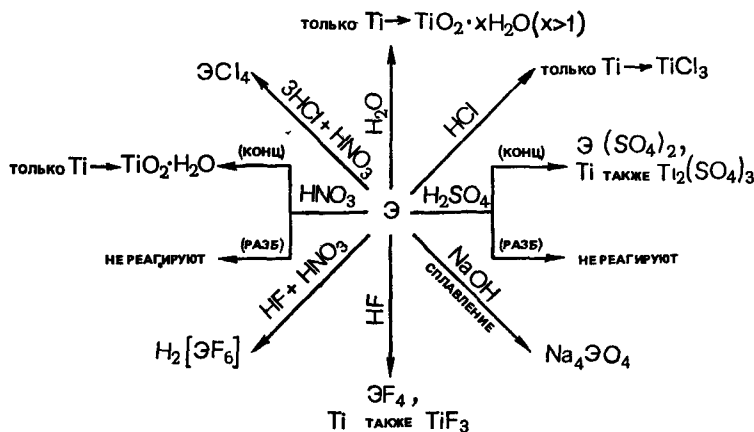
Химические свойства. При комнатной температуре металлы покрыты очень прочной оксидной пленкой, поэтому весьма коррозионноустойчивы. Они медленно реагируют только с HF и смесью HF и HNO₃. При нагрева-

нии, а также увеличении степени дисперсности металлов их химическая активность сильно возрастает. Титан более активен, чем цирконий и гафний.

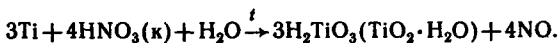
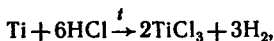
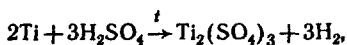
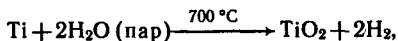
Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



Титан (в порошкообразном состоянии) способен реагировать при нагревании с H_2O , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 :



26.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях элементы группы IVB проявляют степени окисления +2, +3, +4. При этом стабильность соединений Э^{+2} и Э^{+3} в пределах группы от Ti к Hf снижается, а для соединений Э^{+4} — растет. Поэтому Ti^{+4} сравнительно легко восстанавливается до более низких степеней окисления, а для Zr и Hf почти во всех их соединениях характерна степень окисления +4.

Соединения с водородом. Они являются в основном твердыми гидридами нестехиометрического состава, приближающегося в богатых водородом фазах к ЭH_2 .

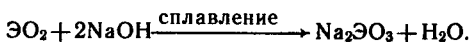
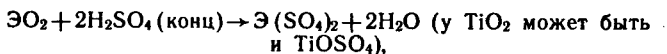
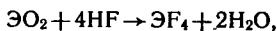
Известен газообразный тетрагидрид титана TiH_4 .

Оксиды. Степени окисления +4 соответствуют диоксиды ЭO_2 — белые кристаллические вещества, практически нерастворимые в воде, щелочах и разбавленных кислотах.

У титана известны также оксиды TiO и Ti_2O_3 , растворяющиеся в разбавленных H_2SO_4 и HCl :

Элемент	Ti		Zr	Hf
	+2	+3	+4	+4
Степени окисления элемента				
Оксид	TiO	Ti_2O_3	TiO_2	ZrO_2
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-526	-1518	-944	-1101
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °C	1750	2127	1870	2700
			←—————→	
			усиление основных свойств	
			←—————	

Наиболее характерные реакции диоксидов:



Галогениды. Все галогениды при обычных условиях — твердые вещества, исключая жидкий TiCl_4 :

Элемент

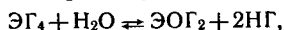
Степени окисления элемента

	+4				+3	+2
Ti	TiF ₄	TiCl ₄	TiBr ₄	TiI ₄	TiΓ ₃	TiΓ ₂
Zr	ZrF ₄	ZrCl ₄	ZrBr ₄	ZrI ₄	ZrΓ ₃	ZrΓ ₂
Hf	HfF ₄	HfCl ₄	HfBr ₄	HfI ₄	HfBr ₃	HfBr ₂

(Γ=F, Cl, Br, I)

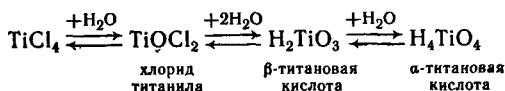
Примечание. Стрелками показаны направления увеличения термодинамической устойчивости соединений.

Галогениды ЭГ₄, кроме полимерных фторидов, гигроскопичны и легко гидролизуются по схеме



образуя оксогалогениды, содержащие в своем составе группы TiO²⁺ (титанил), ZrO²⁺ (цирконил) и HfO²⁺ (гафнил).

При более глубоком гидролизе галогенидов титана и циркония образуются гидратированные оксиды (ЭО₂ × xH₂O). Поскольку последние обнаруживают очень слабые кислотные свойства, их часто записывают в форме кислот, например:



26.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

При гидролизе тетрагалогенидов ЭГ₄ (Э = Ti, Zr и Hf) или при обработке их растворами щелочей образуются гидратированные диоксиды общей формулы ЭО₂ · xH₂O (x > 1) — белые, студенистые осадки, плохо растворимые в воде:

x = 2	H ₄ TiO ₄ (α-титановая кислота)	H ₄ ZrO ₄ (α-циркониевая кислота)	Hf(OH) ₄ (гидроксид гафния)
Соли	ортотитанаты	ортоцирконаты	гафнаты
x = 1	H ₂ TiO ₃ (β-титановая кислота)	H ₂ ZrO ₃ (β-циркониевая кислота) или ZrO(OH) ₂ (гидро- ксид цирконила)	—
Соли	титанаты	цирконаты	—

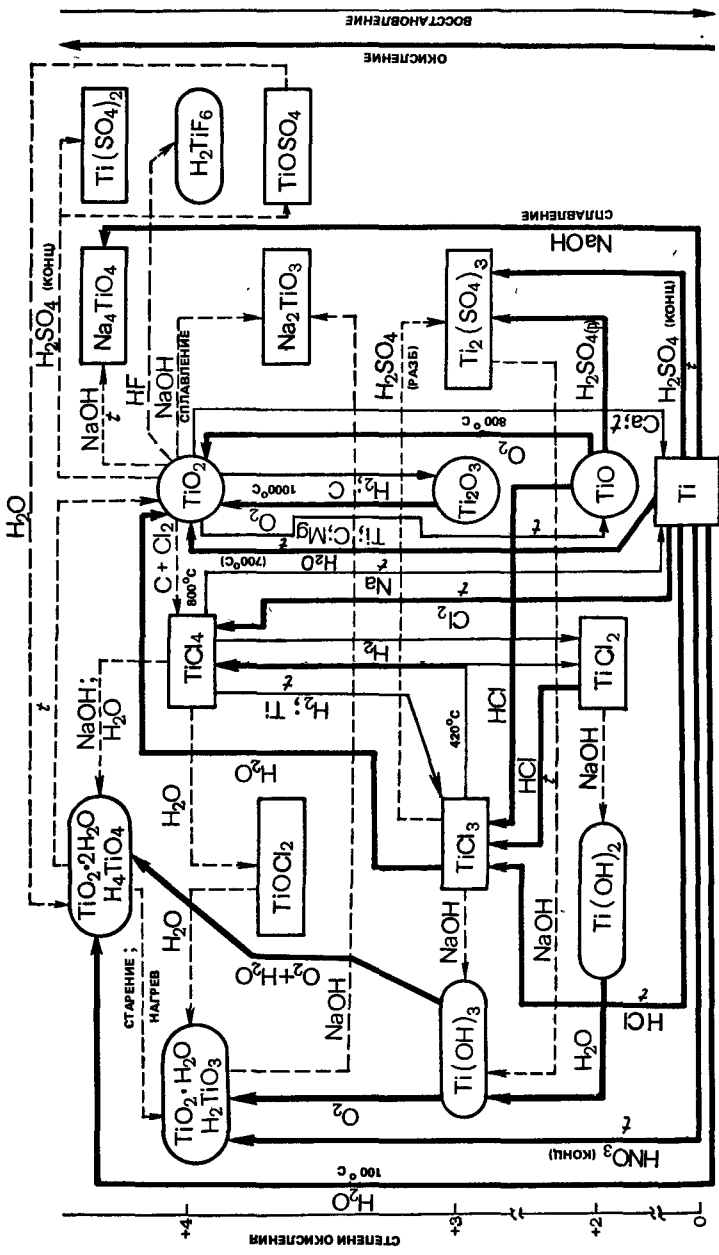


Рис. 26.1. Взаимопревращения основных соединений титана

Они обладают амфотерным характером, причем от Ti к Hf основные свойства усиливаются.

α -Кислоты растворяются в разбавленных кислотах; β -кислоты химически более инертны и растворяются только в HF или концентрированной H_2SO_4 .

Взаимосвязь между основными типами соединений на примере Ti показана на рис. 26.1.

26.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Ti, Zr и Hf находят широкое применение в качестве легирующих добавок, дегазантов и раскислителей в производстве стали, латуни, бронзы. Высокая коррозионная и термическая устойчивость позволяет широко использовать эти металлы в производстве химической аппаратуры, турбореактивных двигателей, ракет и спутников. В высоковакуумной технике и радиоэлектронике Ti, Zr и Hf применяются как вещества, хорошо поглощающие газы. Zr и Hf используются как важнейшие конструкционные материалы в ядерной технике.

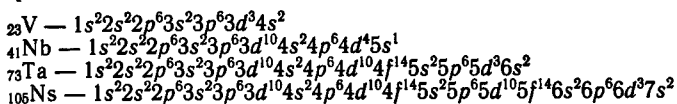
Многие соединения элементов группы IVB обладают высокой твердостью и термостойкостью и находят широкое применение в различных областях современной науки и техники.

Известна определенная биогенная роль титана. Он входит в состав некоторых растительных и живых организмов. Участвует в процессах иммуногенеза. Сведения о биологической роли циркония и гафния отсутствуют.

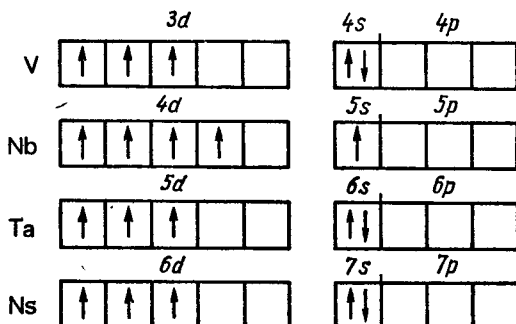
Глава 27. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VB

Символ элемента	V	Nb	Ta	Ns
Русское название	Ванадий	Ниобий	Тантал	Нильсборий
Латинское название	Vanadium	Niobium	Tantalum	Nilsbohrium
Год открытия	1830	1801	1802	1970
Автор открытия	Н. Г. Сефстрём	Ч. Хатчетт	А. Г. Экеберг	Г. Н. Флеров и др.
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	$VS_{2-2,5}$ (патронит); $Pb_5(VO_4)_3 \cdot Cl$ (ванадинит); Cu_3VS_4 (сульванит)	(Fe, Mn)(NbO ₃) ₂ (колумбит)	(Fe, Mn)(TaO ₃) ₂ (танталит)	—

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



27.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	V	Nb	Ta	Ns
Атомный номер	23	41	73	105
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	50(0,25) 51(99,75)	93(100)	180(0,012) 181(99,988)	
Относительная атомная масса	50,9415	92,90638	180,9479	262,114
Ковалентный радиус атома, нм	0,122	0,134	0,134	
Металлический радиус атома, нм	0,134	0,146	0,146	
Радиус иона, нм,				
Э^{2+*}	0,079	—	—	—
Э^{3+}	0,064	0,072	0,072	—
Э^{4+}	0,058	0,068	0,068	—
Э^{5+}	0,054	0,064	0,064	—

Первый потенциал ионизации, В	6,740	6,882	7,89	—
Сродство к электрону, эВ	0,63	1,13	0,15	—
Электроотрицательность	1,45	1,23	1,33	—
Степени окисления в соединениях**	+2, +3, +4, +5	+1, +2, +3, +4, +5	+1, +2, +3, +4, +5	—

* Здесь и далее в гл. 27 Э=V, Nb, Ta

** Наиболее характерные степени окисления выделены.

27.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

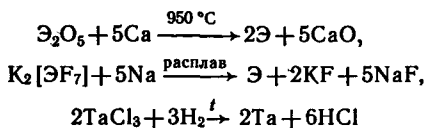
Основные физико-химические свойства

Элемент	V	Nb	Ta
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металлы (кубическая объемноцентрированная)		
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Серебристо-серый Темно-серый	Серо-стальной Черный	Серо-синеватый Черный
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	6,11	8,57	16,65
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1887	2469	2997
Температура кипения $t_{кип}$, °С	3377	4742	5425
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,22	0,15	0,15
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	4,4	6,4	6,4
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	513,3	722,2	782,1

Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	28,9	36,6	41,5
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	498	270	143
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов			
$\text{Э}^{2+} + 2e^{-} = \text{Э}$	-1,186	—	—
$\text{Э}^{3+} + 3e^{-} = \text{Э}$	-0,835	-1,099	—
$\text{Э}^{5+} + 5e^{-} = \text{Э}$	-0,236	-0,65	-0,81

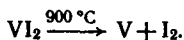
* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. V, Nb и Ta — обычно переводятся из природных соединений в оксидную форму $\text{Э}_2\text{O}_5$ или в различные галогениды, а затем восстанавливаются (чаще всего металлотермическими методами):

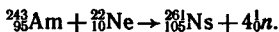


или выделяются путем электролиза расплавов.

Высокочистые металлы — разложение галогенидов (обычно иодидов) в вакууме, например:

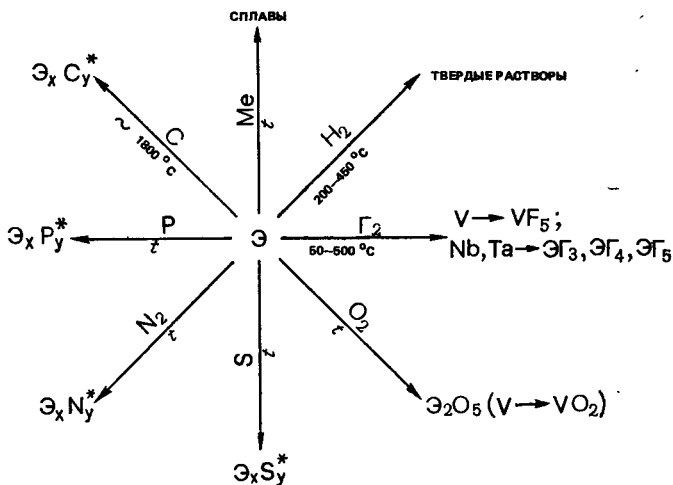


Ns — ядерный синтез:

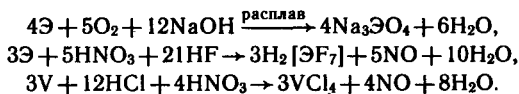
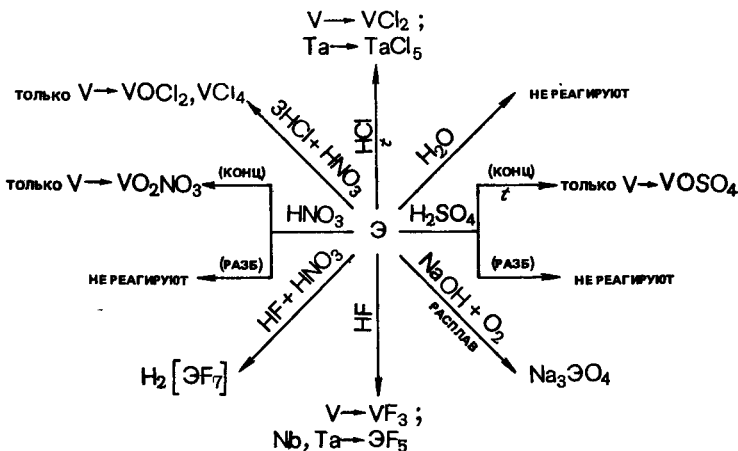


Химические свойства. В обычных условиях V и особенно Nb и Ta отличаются большой химической стойкостью благодаря наличию плотной защитной пленки оксида. При комнатной температуре они растворяются только в плавиковой кислоте и смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (V, кроме того, в концентрированной HNO_3 и царской водке). При нагревании, а также измельчении химическая активность металлов сильно увеличивается. V более реакционноспособен, чем Nb и Ta.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



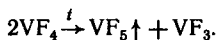
27.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях V, Nb и Ta проявляют все степени окисления от +1 до +5. Соединения высших степеней окисления наиболее устойчивы, причем эта устойчивость возрастает от V к Ta, поэтому V^{+5} гораздо легче (по сравнению с Nb^{+5} и Ta^{+5}) восстанавливается до более низких степеней окисления. Соединения низших степеней окисления, наоборот, менее стабильны и легко окисляются, причем тенденция к окислению в ряду V, Nb, Ta усиливается.

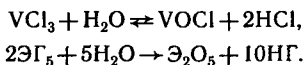
Соединения с водородом. V, Nb и Ta не дают стехиометрических соединений с водородом, но очень легко образуют твердые растворы, причем растворимость водорода с ростом температуры уменьшается.

Известны твердые гидриды переменного состава ($\text{ЭH}—\text{ЭH}_2$) — хрупкие металлоподобные порошки серо-черного цвета, химически устойчивые. Природа химической связи в гидридах подобного типа до сих пор остается до конца не выясненной.

Галогениды. Большинство галогенидов элементов группы VB (исключая соединения низших степеней окисления) представляют собой ковалентные, легкоплавкие летучие соединения с высокой химической активностью. Некоторые из них диспропорционируют при нагревании:



Галогениды легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов или оксогалогенидов типа ЭОГ, ЭОГ₂, ЭОГ₃ (Г = F, Cl, Br), например:



Некоторые галогениды Э^{+5} склонны к полимеризации. Так, NbF_5 и TaF_5 в твердом и жидком состоянии представляют собой фактически $(\text{ЭF}_5)_n$, а $NbCl_5$ в кристаллическом состоянии — димер.

Для галогенидов ванадия (как и для других его соединений одинакового типа) характерна богатая цветовая гамма:

Степени окисления элемента

Галогениды элементов группы VB

+5	VF ₅ белый	—	—	—	NbF ₅	TaF ₅
+4	VF ₄ желтый	VCl ₄ коричневый	—	—	Nb(Cl, I) ₄	TaCl ₄
+3	VF ₃ зеленый	VCl ₃ красно-розовый	VBBr ₃ черный	VI ₃ темно-зеленый	NbBr ₃	Ta(F, Cl, Br) ₃
+2	VF ₂ фиолетовый	VCl ₂ зеленый	VBBr ₂ коричневый	VI ₂ фиолетовый	Nb(Cl, I) ₂	Ta(Cl, Br) ₂

Примечание. Стрелками показаны направления увеличения термодинамической устойчивости соединений

Оксиды. Оксиды V, Nb и Ta — твердые, тугоплавкие вещества, практически нерастворимые в воде. Непосредственно при окислении металлов образуются только высшие оксиды — Э₂O₅ (у V—VO₂). Остальные оксиды могут быть получены последовательным восстановлением Э₂O₅ или других соответствующих соединений.

Большинство оксидов проявляют основной характер, VO₂, Nb₂O₅ и Ta₂O₅ амфотерны, и лишь V₂O₅ проявляет слабокислые свойства:

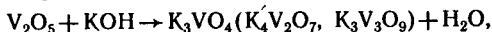
Степени окисления элемента

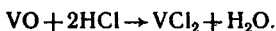
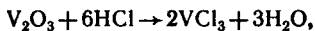
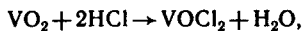
Оксиды элементов группы VB

+5	V ₂ O ₅ оранжевый	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
+4	VO ₂ темно-синий	NbO ₂	TaO ₂
+3	V ₂ O ₃ черный	Nb ₂ O ₃	Ta ₂ O ₃
+2	VO серый	NbO	TaO
+1	—	Nb ₂ O	Ta ₂ O

Примечание Стрелками показаны направления увеличения термодинамической устойчивости соединений.

Наиболее характерные реакции оксидов ванадия:





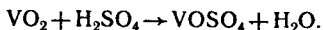
Соединения с другими элементами. V, Nb и Ta образуют со многими неметаллами соединения, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью, твердостью, химической инертностью, жаростойкостью. К их числу относятся нитриды, карбиды, бориды, силициды, сульфиды и т. д., как правило, нестехиометрические по составу.

Со многими металлами V, Nb, Ta образуют твердые растворы и интерметаллические соединения.

27.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Низшим степеням окисления (+2, +3) соответствуют основания типа $\text{Э}(\text{OH})_2$ и $\text{Э}(\text{OH})_3$, получающиеся обработкой щелочами солей этих элементов.

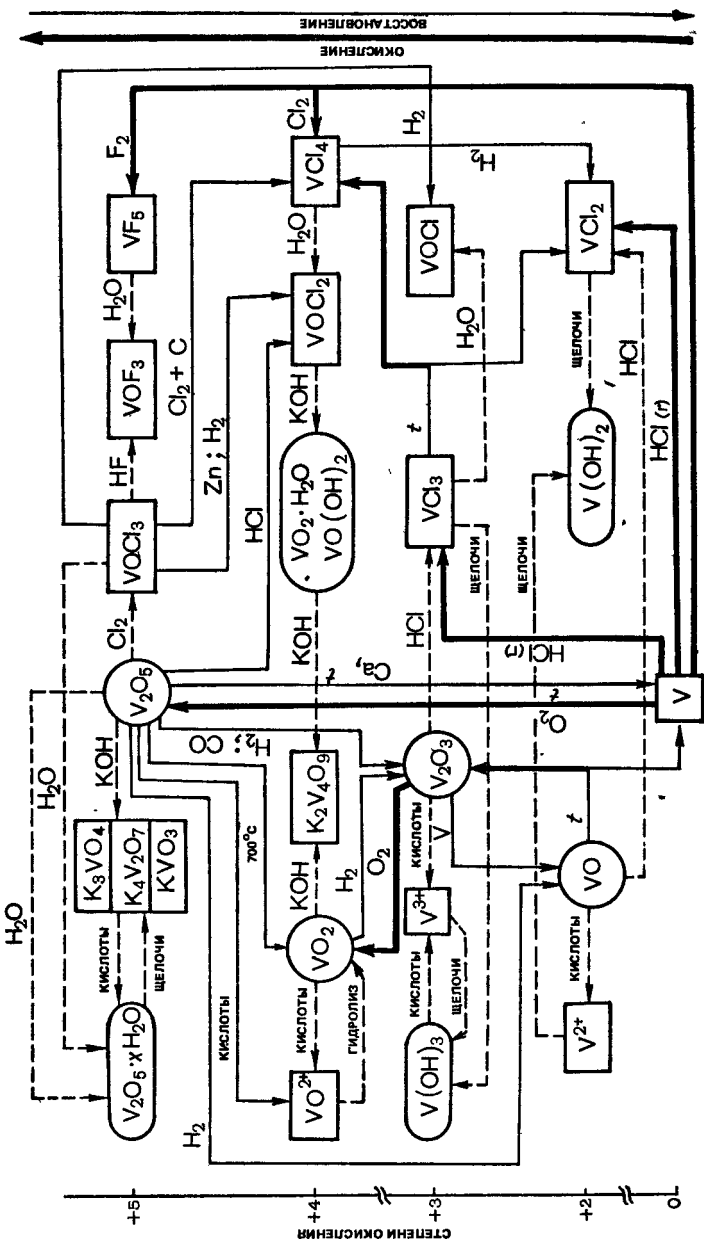
Характерная особенность кислородсодержащих соединений элементов группы VB со степенью окисления +4 — их амфотерный характер. Так, оксид VO_2 , нерастворимый в воде, легко взаимодействует со щелочами, образуя *оксованадаты* (IV) состава $\text{Me}_2^+[\text{V}_4\text{O}_9]$, называемые иногда *ванадатами*. Они являются солями не выделенной в свободном виде кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$. Также легко VO_2 взаимодействует с кислотами, образуя производные *оксованадила* VO^{2+} — очень прочной группы, входящей в состав многих солей в виде катиона, а также содержащейся в ряде анионных комплексов:



сульфат ванадила

Степени окисления +5 соответствуют несколько кислот, как правило, неустойчивых в свободном состоянии. Они обычно представляют собой гидратированные оксиды типа $n\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Наиболее известны мета- и ортокислоты — HЭO_3 и $\text{H}_3\text{ЭO}_4$, которым соответствуют соли: *мета-* и *ортованадаты* (V), *мета-* и *ортониобаты* (V) и *мета-* и *ортотанталаты* (V). Ванадаты (V) могут быть получены обработкой щелочами коллоидных растворов V_2O_5 , причем их состав сильно зависит от pH растворов.

Ниобаты (V) и танталаты (V), плохо растворимые в воде, обычно получают сплавлением оксидов этих эле-



Р и с. 27.1. Взаимопревращения основных соединений ванадия

ментов с гидроксидами, карбонатами или оксидами других элементов.

Взаимосвязь между основными типами соединений элементов группы VB на примере ванадия показана на рис. 27.1.

27.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

V, Nb, Ta — важные материалы современной техники. Сплавы на основе этих металлов обладают высокими антикоррозионными свойствами, механической прочностью, высокими температурами плавления. Они широко используются в реактивной и космической технике, при создании атомных реакторов, являются перспективными материалами в химическом машиностроении.

Сверхпроводящие сплавы, катализаторы, радиоэлектроника, медицинская техника — дополнительные области применения элементов группы VB. Уникальной особенностью обладает чистый тантал, который не раздражает живую ткань и поэтому используется в костной хирургии.

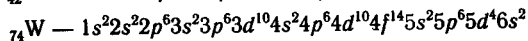
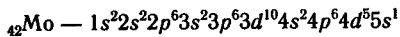
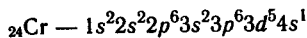
Соединения ванадия ядовиты. Один из растительных концентратов этого металла — ядовитый гриб бледная поганка. В то же время известна роль ванадия как одного из катализаторов биохимических реакций. Он относится к микроэлементам, необходимым для всех живых организмов. Внесение V в соответствующих дозах в почву приводит к лучшему усвоению растениями азота, увеличению содержания хлорофилла в листьях, лучшему накоплению биомассы в целом. Биологическая роль ниобия и тантала не обнаружена.

Глава 28. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIB

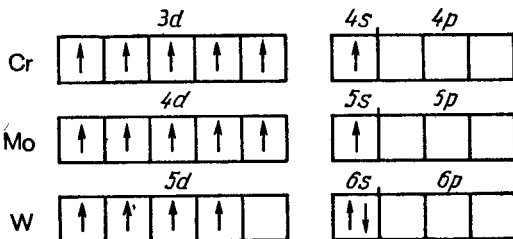
Символ элемента	Cr	Mo	W
Русское название	Хром	Молибден	Вольфрам
Латинское название	Chromium	Molibdaenum	Wolframium
Год открытия	1797	1778	1781
Автор открытия	Л. Н. Воклен	К. Шееле	К. Шееле
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	FeCr_2O_4 (хромит); PbCrO_4 (крокоит); $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (магнохромит)	MoS_2 (молибденит); CaMoO_4 (повеллит); $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \times 7,5\text{H}_2\text{O}$ (молибдит)	CaWO_4 (шеелит); $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (вольфрамит)
--	---	---	--

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



28.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Cr	Mo	W
Атомный номер	24	42	74
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	50(4,31) 52(83,76) 53(9,55) 54(2,38)	92(15,86) 94(9,12) 95(15,7) 96(16,5) 97(9,45) 98(23,75) 100(9,62)	180(0,135) 182(26,4) 183(14,4) 184(30,6) 186(28,4)
Относительная атомная масса	51,9961	95,94	183,85
Ковалентный радиус атома, нм	0,118	0,130	0,130
Металлический радиус атома, нм	0,130	0,139	0,141

Радиус иона, нм, Э ²⁺ *	0,073	—	—
Э ³⁺	0,062	—	—
Э ⁴⁺	0,055	0,065	0,066
Э ⁵⁺	0,049	0,061	0,062
Э ⁶⁺	0,044	0,059	0,060
Первый потенциал ионизации, В	6,65	7,10	7,98
Сродство к электрону, эВ	0,98	1,18	1,23
Электроотрицательность	1,56	1,30	1,40
Степени окисления элемента в соединениях**	+2, +3, +6	+2, +3, +4, +5, +6	+2, +3, +4, +5, +6

* Здесь и далее в гл. 28 Э=Cr, Mo, W

** Наиболее характерные степени окисления выделены.

28.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

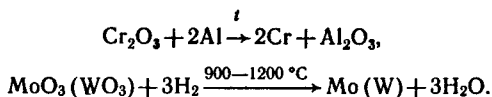
Основные физико-химические свойства

Элемент	Cr	Mo	W
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (кубическая объемноцентрированная)	Металл (кубическая объемноцентрированная)	Металл (кубическая объемноцентрированная)
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Серебристый Светло-серый	Серо-стальной Темно-серый	Серовато-белый блестящий Темно-серый
Плотность ρ , г/см ³ (293 К)	7,19	10,22	19,32
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1857	2620	3407
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2672	4612	5657
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,150	0,050	0,056
Относительная электропроводность* (Hg—1)	6,5	19,3	17,6

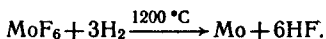
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	396,9	659,4	852,0
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	23,6	28,6	32,7
Удельная теплоемкость c_p° , Дж/(кг·К)	475	248	136
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов			
$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cr}$	-0,913	—	—
$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} = \text{Cr}$	-0,744	-0,200	-0,15
$\text{Mo}^{4+} + 4e^{-} = \text{Mo}$	—	-0,152	-0,119
$\text{Mo}^{6+} + 6e^{-} = \text{Mo}$	—	-0,114	-0,09

* Данные приведены для температуры 298 К

Способы получения. Cr, Mo и W в свободном виде — переработка природных соединений, конечными продуктами которой обычно являются оксиды Cr_2O_3 , MoO_3 и WO_3 . Окончательное выделение металлов осуществляется с помощью различных восстановителей при высоких температурах:



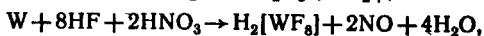
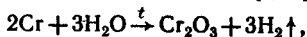
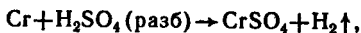
Чистые Mo и W — восстановление галогенидов:



Очень чистые металлы — электролиз расплавов, а в случае хрома — водных растворов их соединений.

Для металлургии (производство высококачественных специальных сталей) Cr, Mo и W получают в виде сплавов с железом (*феррохром, ферромolibден, ферровольфрам*).

Химические свойства. С химической точки зрения Cr, Mo и W малоактивны при обычных условиях и, несмотря на то что в ряду напряжений находятся перед водородом, они практически не подвергаются коррозии из-за образования на их поверхности тонкой прочной пленки оксидов.



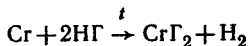
28.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях Cr, Mo и W проявляют все степени окисления от 0 до +6, однако наиболее устойчивы у Cr +3 и +6, Mo +4 и +6 и W — +6. Соединения в высших степенях окисления, как правило, ковалентны и имеют кислотный характер. С понижением степени окисления кислотный характер соединений ослабляется.

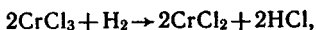
Помимо соединений, отвечающих определенным степеням окисления, для Cr, Mo и W известно много нестехиометрических соединений с O, S, N, P и другими элементами.

Соединения с водородом. Cr, Mo и W не дают стехиометрических соединений с водородом, но в значительном количестве поглощают его с образованием твердых растворов, особенно при нагревании. Однако при охлаждении поглощенный водород (особенно у Mo и W) частично выделяется из образовавшихся твердых растворов.

Галогениды. Наибольшее значение из галогенидов Cr, Mo и W имеют фториды и хлориды. Большинство из них получают при непосредственном взаимодействии металлов с галогенами, причем хром образует только ди-, три- и тетрагалогениды, а молибден и вольфрам — и высшие — пента- и гексагалогениды. Галогениды, отвечающие низшим степеням окисления, можно также получить при взаимодействии металлов с галогеноводородами:



или восстановлением галогенидов этих элементов в более высоких степенях окисления:



В табл. 28.1 представлены основные галогениды элементов группы VIB.

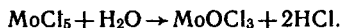
Таблица 28.1. Галогениды элементов группы VIB

Степени окисления элемента	Cr	Mo	W
+6	CrF ₆	MoF ₆	WF ₆ WCl ₆ WBr ₆
+5	CrF ₅	Mo(F, Cl, I) ₅	WCl ₅ WBr ₅ , WI ₅
+4	CrF ₄ CrCl ₄	Mo(Cl, Br, I) ₄	WF ₄ WCl ₄ WBr ₄ , WI ₄
+3	CrF ₃ CrCl ₃ , CrBr ₃ , CrI ₃	Mo(Cl, Br, I) ₃	WCl ₃ WBr ₃ , WI ₃
+2	CrF ₂ CrCl ₂ , CrBr ₂ , CrI ₂	Mo(Cl, Br, I) ₂	WCl ₂ WBr ₂ , WI ₂

Примечание. Стрелками показано направление возрастания термодинамической устойчивости этих соединений.

Большинство галогенидов элементов в низших степенях окисления являются сильными восстановителями, легко образуют комплексные соединения. Дигалиды Mo и W — соединения кластерного типа со связями Me—Me.

Галогениды элементов в высших степенях окисления, как правило, — летучие соединения с ковалентным типом связей, легко гидролизующиеся в воде, обычно с образованием оксогалогенидов:



Многие из них склонны к реакциям диспропорционирования:

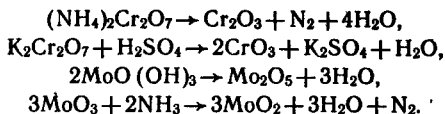


Оксиды. Элементы группы VIB образуют многочисленные оксидные соединения, соответствующие основным степеням окисления. Кроме приведенных в табл. 28.2 известно большое количество промежуточных оксидов типа W₁₈O₁₉, Mo₁₇O₄₇, Cr₃O₈ и т. д.

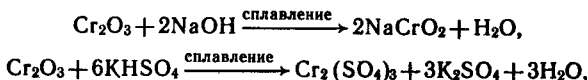
Все оксиды при обычных условиях — твердые вещества. У хрома наиболее устойчивым является Cr₂O₃, а у Mo и W — MoO₃ и WO₃. В ряду Cr—W термодинамическая устойчивость кислотных оксидов ЭО₃ растет.

Непосредственным взаимодействием металлов с кислородом могут быть получены лишь Cr₂O₃, MoO₃ и WO₃. Остальные оксиды получаются в результате различных химических процессов: разложения кислородсо-

державших соединений, восстановления или окисления других оксидов и т. д.:

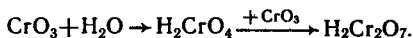


Низшие оксиды — сильные восстановители и проявляют основной характер. Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств. Так, Cr_2O_3 — амфотерный оксид:



а CrO_3 (как и MoO_3 и WO_3) — типичный кислотный оксид со свойствами сильнейшего окислителя (этиловый спирт вспыхивает при соприкосновении с ним).

Единственный хорошо растворимый оксид — CrO_3 — при растворении в воде образует хромовую кислоту, а при увеличении концентрации раствора — дихромовую:

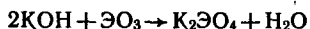


MoO_3 и WO_3 плохо растворимы в воде и их кислот-

Таблица 28.2. Оксиды элементов группы VIB

Степень окисления элемента	Cr	Mo	W
+6	CrO_3 красно-фиолетовый	-	WO_3 желтый
	← усиление кислотных свойств		
+5	Cr_2O_5 красный	Mo_2O_5 фиолетовый	W_2O_5
+4	CrO_2 черный	MoO_2 фиолетово-коричневый	WO_2 коричневый
+3	Cr_2O_3 зеленый	Mo_2O_3 черный	—
+2	CrO черный	$\text{MoO}_{0,95}$ черный	—

ная природа проявляется лишь при растворении в щелочах:



Соединения с другими элементами. Cr, Mo и W образуют многочисленные соединения с S, Se, N, P, As, C, Si, B и другими неметаллами. Большинство этих соединений нестехиометричны и их составы редко соответствуют какой-либо определенной степени окисления.

Многие из этих соединений имеют ценные свойства, такие как высокая твердость, тугоплавкость, химическая стойкость (карбиды, силициды, бориды). Некоторые нитриды обладают заметной электропроводностью (Mo_2N , Cr_2N), являясь соединениями интерметаллидного типа.

Со многими металлами Cr, Mo и W образуют различные сплавы, обладающие повышенной твердостью и коррозионной стойкостью.

28.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Формулы основных гидроксидов и названия соответствующих им солей приведены ниже:

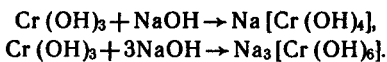
Степень окисления элемента	Cr		Mo		W	
	гидроксиды	соли	гидроксиды	соли	гидроксиды	соли
+6	H_2CrO_4	хроматы (VI) (CrO_4^{2-})	H_2MoO_4	молибдаты (VI) (MoO_4^{2-})	H_2WO_4	вольфраматы (WO_4^{2-})
	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихроматы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	$\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	димолибдаты ($\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$)	$\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$	
+5		хроматы (V) (CrO_5^{3-})	$\text{Mo}(\text{OH})_5 \rightarrow$ $\text{MoO}(\text{OH})_3$	—	—	—
+4	$n\text{CrO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	хроматы (IV) (CrO_4^{4-})	$\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	молибдаты (IV) (MoO_3^{2-} , MoO_4^{4-})	—	—
+3	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Cr^{3+} , хромиты (CrO_2^-)	—	—	—	—
+2	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	Cr^{2+}	—	—	—	—

Из гидроксидов типа $\text{Э}(\text{ОН})_2$ известно только малорастворимое основание $\text{Cr}(\text{ОН})_2$, образующееся при обработке растворов солей Cr^{2+} щелочами. $\text{Cr}(\text{ОН})_2$ и соли Cr^{2+} — сильные восстановители, уже на воздухе окисляющиеся до соединений Cr^{3+} . Гидроксиды Mo^{+2} и W^{+2} не выделяются вследствие мгновенного окисления их водой.

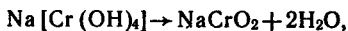
Гидроксид $\text{Cr}(\text{ОН})_3$ осаждается из растворов солей Cr^{3+} в виде зеленовато-серого студенистого осадка:



$\text{Cr}(\text{ОН})_3$ — амфотер, при взаимодействии со щелочами образует *гидроксохромиты* типа $\text{M}_n^+ [\text{Cr}(\text{ОН})_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$ и растет с увеличением концентрации щелочи):

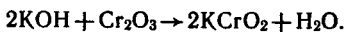


При прокаливании эти соли обезвоживаются и переходят в безводные *хромиты*:



являющиеся солями не выделенной в свободном состоянии *хромистой* кислоты HCrO_2 .

Хромиты образуются также при сплавлении Cr_2O_3 или $\text{Cr}(\text{ОН})_3$ со щелочами или основными оксидами:



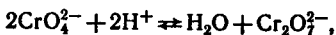
При растворении $\text{Cr}(\text{ОН})_3$ в кислотах образуются соответствующие соли Cr^{3+}

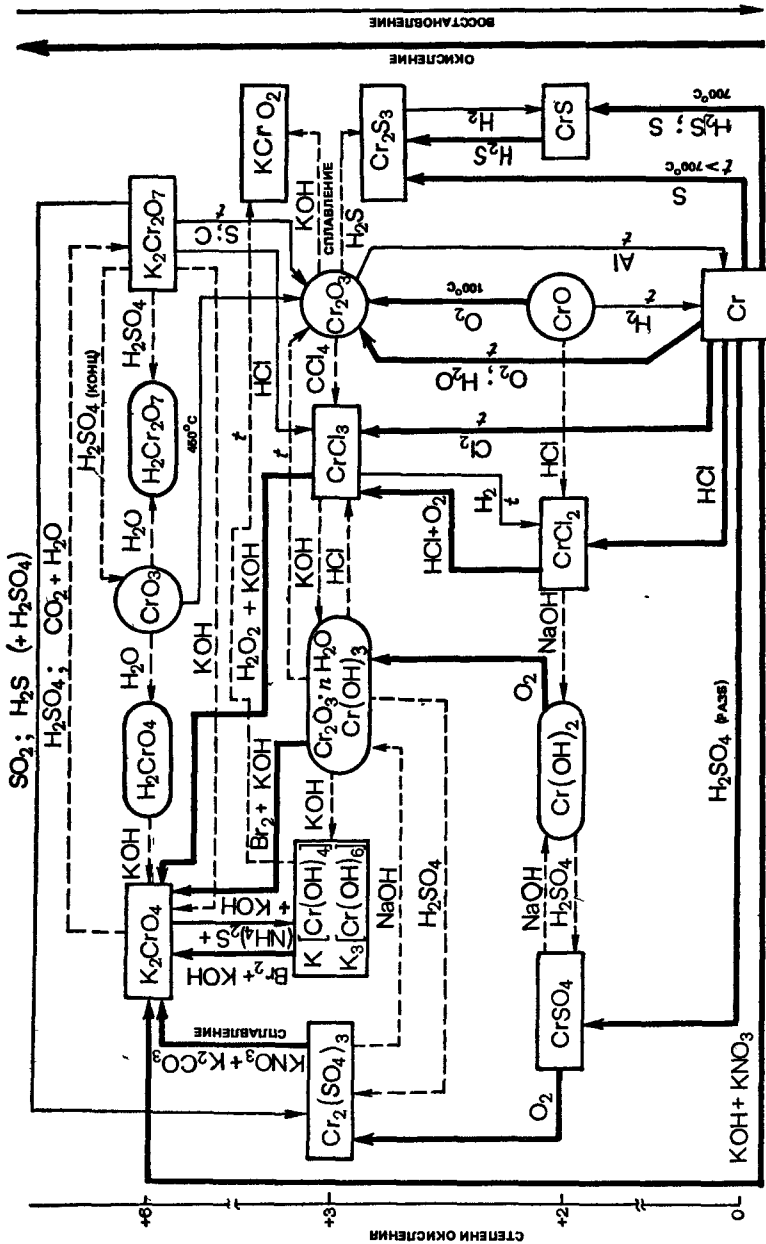
Плохо растворимый в воде и кислотах $\text{Mo}(\text{ОН})_3$ получают обработкой соединений Mo^{+3} щелочами или аммиаком. Это сильный восстановитель (разлагает воду с выделением водорода).

Наиболее известны гидроксидные производные Cr^{+6} , Mo^{+6} и W^{+6} . Это прежде всего кислоты типа $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ и $\text{H}_2\text{Э}_2\text{O}_7$ и соответствующие им соли.

Хромовая H_2CrO_4 и *дихромовая* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты средней силы и существуют только в водных растворах, но соли, соответствующие им — желтые *хроматы* (анион CrO_4^{2-}) и оранжевые *дихроматы* (анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), устойчивы и могут быть выделены из растворов.

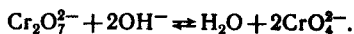
В кислой среде хромат-ион переходит в дихромат-ион:



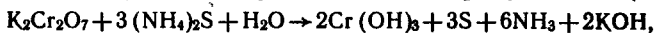


Р и с. 28.1. Взаимопревращения основных соединений хрома

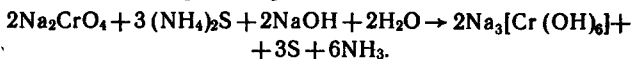
и наоборот, под действием щелочи дихромат-ион превращается в хромат-ион:



Хроматы, особенно дихроматы, — сильные окислители. Продуктами восстановления Cr^{+6} являются производные Cr^{+3} . В нейтральной среде обычно образуется $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



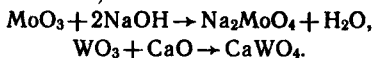
в щелочной — гидроксохромиты:



Наибольшая окислительная активность хроматов проявляется в кислой среде (продукты восстановления — соли Cr^{3+}):



Молибденовые и вольфрамовые кислоты малорастворимы в воде, их соли — молибдаты и вольфраматы — устойчивые соединения и получаются, как правило, в результате взаимодействия ЭО_3 со щелочами или оксидами других металлов:



Для Mo^{+6} и W^{+6} (для Cr^{+6} в меньшей степени) известны многочисленные производные полимерных оксоанионов типа $\text{Э}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и других, более сложных по составу и строению.

На рис. 28.1 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений элементов группы VIB на примере Cr.

28.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Наиболее широкая область применения Cr, Mo и W — металлургия, где эти металлы используются в качестве важнейших легирующих компонентов в производстве специальных сортов сталей и сплавов, придавая им высокую коррозионную стойкость, износостойчивость, твердость и жаропрочность.

Cr широко используется для хромирования (получения гальванических защитных покрытий). Многие его

соединения применяются как окислители ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3) или восстановители (соли Cr^{2+}) в различных химических производствах, в качестве абразивных материалов, катализаторов и т. д.

Mo и W — незаменимые материалы электровакуумной техники, где применяются для изготовления катодов, анодов, нагревательных элементов, держателей различных приборов и электроламп.

Карбиды Mo и особенно W являются основными компонентами инструментальных твердых сплавов. Некоторые соединения Mo и W используются в качестве катализаторов, материалов полупроводниковой техники.

Хром обладает важными биогенными свойствами. Являясь составной частью растительных и животных организмов, он участвует в деятельности ферментов (например, пепсина). При недостатке хрома замедляется рост животных, нарушается углеводный обмен, заболевают глаза. Растворимые соединения хрома ядовиты.

Молибден является одним из важнейших микроэлементов. Небольшие количества этого металла в почве благоприятно влияют на рост и развитие растений и клубеньковых бактерий. Mo обнаруживается также и в животных тканях, входит в состав многих ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные превращения в клетке.

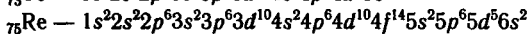
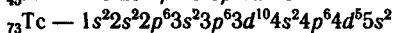
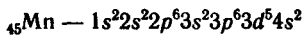
Сведения о биологической роли вольфрама отсутствуют.

Глава 29. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIII

Символ элемента	Mn	Tc	Re
Русское название	Марганец	Технеций	Рений
Латинское название	Manganum	Technetium	Rhenium
Год открытия	1774	1937	1925
Автор открытия	К. Шееле	К. Перье, Э. Сегре	В. и И. Ноддак, О. Берг
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$9 \cdot 10^{-2}$	—	$7 \cdot 10^{-8}$

Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	MnO ₂ (пирролюзит); Mn ₃ O ₄ (гаусманит); Mn ₂ O ₃ (браунит)	Следы в урановых рудах	Примесь в молибденовых и других рудах
--	---	------------------------	---------------------------------------

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



n (НОМЕР ПЕРИОДА) = 4, 5, 6

29.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Mn	Tc	Re
Атомный номер	25	43	75
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	55 (100)	—	185 (37,07) 187 (62,93)
Относительная атомная масса	54,93805	98,9072	186,207
Ковалентный радиус атома, нм	0,117	0,127	0,128
Металлический радиус атома, нм	0,132	0,136	0,137
Радиус иона, нм,			
Э ²⁺ *	0,083	0,093	—
Э ³⁺	0,065	—	—
Э ⁴⁺	0,053	—	0,063
Э ⁶⁺	—	—	0,055
Э ⁷⁺	0,046	0,056	—

Первый потенциал ионизации, В	7,435	7,278	7,88
Сродство к электрону, эВ	-0,97	0,99	0,38
Электроотрицательность	1,60	1,36	1,46
Степени окисления элемента в соединениях**	+2, +3, +4, +6, +7	+2, +4, +6, +7	+2, +3, +4, +6, +7

* Здесь и далее в гл. 29 Э=Мп, Тс, Ре.

** Выделены наиболее характерные степени окисления.

29.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

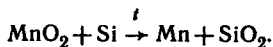
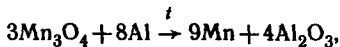
Основные физико-химические свойства

Элемент	Мп	Тс	Ре
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (кубическая)	Металл (гексагональная)	Металл (гексагональная)
в компактном состоянии Цвет в порошкообразном состоянии	Серебристый Светло-серый	Серебристо-серый Серый	Серовато-белый Черный
Плотность ρ^* , г/см ³ (293 К)	7,44	11,487	21,03
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1244	2172	3180
Температура кипения $t_{кип}$, °С	1962	4877	5627
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мОм·м	0,388	0,175	0,190
Относительная электропроводность* (Hg—1)	2,5	5,5	5,1
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	279,3	678	772,5
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	32,0	33,47	36,86
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	479,0	245,5	137,9

Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов			
$\text{Э}^{2+} + 2e^- = \text{Э}$	-1,8	0,400	—
$\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$	—	—	0,300
$\text{ЭO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Э}$	0,33	0,472	-0,58

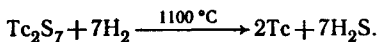
* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Мп в свободном виде — термическое восстановление оксидов или галогенидов с помощью H_2 , Na, Mg, Al, C или Si (*кремнийтермия*):

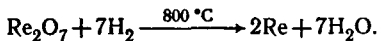
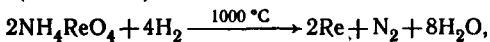


Наиболее чистый Мп — электролиз водного раствора MnSO_4 .

Соединения Тс выделяются из отходов атомной энергетики. В свободном виде Тс — восстановление водородом из NH_4TcO_4 или Tc_2S_7 :



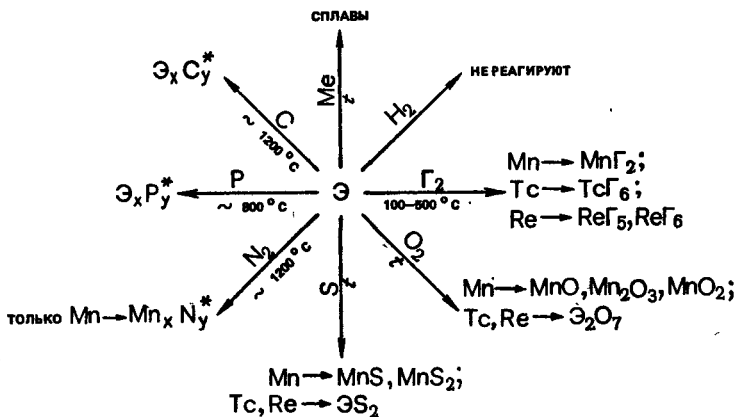
Свободный Re — восстановление водородом перренатов калия (аммония) или оксидов:



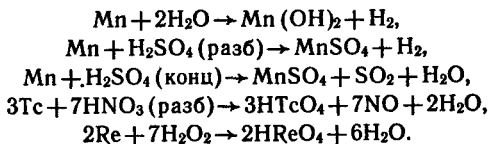
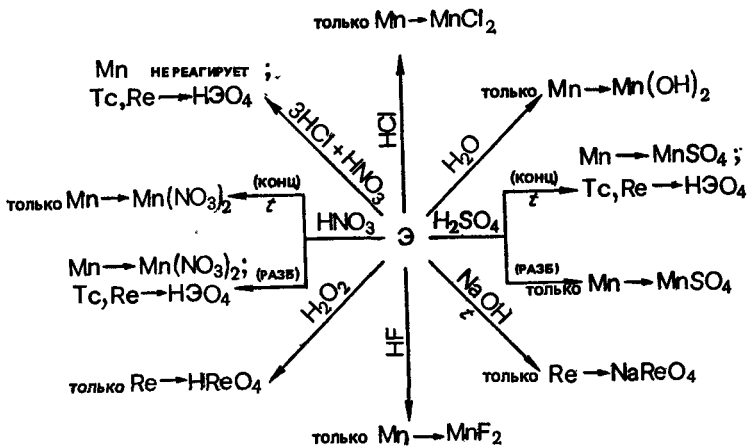
Химические свойства. Мп, Тс, Re взаимодействуют со многими реагентами, проявляя степени окисления от +2 до +7. Это взаимодействие особенно усиливается при нагревании или измельчении. Химические свойства элементов также в значительной степени зависят от их чистоты.

Химическая активность элементов понижается от Мп к Re (Мп в ряду напряжений находится до водорода, а Тс и Re — после него). При комнатной температуре в порошкообразном состоянии все они окисляются во влажном воздухе. Металлический Мп в атмосфере сухого воздуха окисляется только с поверхности из-за образующейся тонкой и плотной пленки оксида.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



29.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях Mn, Tc и Re проявляют степени окисления от +2 до +7. Устойчивость соединений с низшими степенями окисления (+2, +3, +4) от Mn к Re снижается, а с высшими (+6, +7) растет. Поэтому соединения Mn^{+6} и Mn^{+7} — сильные окислители, а соединения Tc и Re в низших степенях окисления — хорошие восстановители.

Соединения с водородом. Mn, Tc и Re не образуют соединений определенного состава с водородом, но довольно хорошо растворяют его уже при относительно невысоких температурах.

Галогениды. Ниже приведены формулы известных галогенидов Mn, Tc и Re:

Степени окисления элемента	+2	+3	+4	+5	+6	+7
↑ Фториды	MnF_2	MnF_3	MnF_4	—	—	—
	—	—	ReF_4	ReF_5	ReF_6	ReF_7
Хлориды	$MnCl_2$	$MnCl_3$	$MnCl_4$	—	—	—
	—	—	$TcCl_4$	—	$TcCl_6$	—
Бромиды	$ReCl_2$	Re_3Cl_9	Re_3Cl_{12}	$ReCl_5$	$ReCl_6$	—
	$MnBr_2$	—	—	—	—	—
Иодиды	—	—	—	—	—	—
	—	Re_3Br_9	$ReBr_4$	$ReBr_5$	—	—
	MnI_2	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	ReI_2	Re_3I_9	ReI_4	—	—	—

Примечание. Стрелкой показано направление увеличения термодинамической устойчивости соединений.

Галогениды марганца известны только для низших степеней окисления, причем их устойчивость падает в ряду Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} . Они хорошо растворимы в воде, а некоторые из них существуют только в водном растворе.

У технеция и рения более устойчивы соединения высших степеней окисления, многие из них имеют ковалентный характер связей, летучи, растворимы в органических растворителях и диспропорционируют в воде:



Оксиды. Ниже приведены основные оксидные соединения Mn, Tc, Re:

Степени окисления элемента

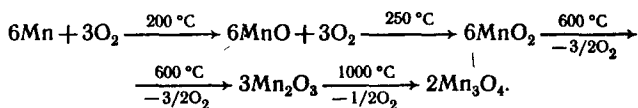
	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Mn	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂		MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Tc			TcO ₂			Tc ₂ O ₇
Re	ReO·H ₂ O	Re ₂ O ₃ ·H ₂ O	ReO ₂	Re ₂ O ₅	ReO ₃	Re ₂ O ₇

← усиление основных свойств

усиление кислотных свойств →

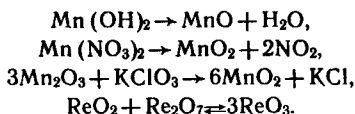
Все оксиды, исключая жидкий Mn₂O₇, при обычных условиях — твердые вещества. Устойчивость оксидов ЭО, Э₂O₃ и ЭО₂ в ряду Mn — Re уменьшается, а Э₂O₅, ЭО₃ и Э₂O₇ — наоборот, увеличивается.

Оксиды Mn в степенях окисления +2, +3, +4 могут быть получены непосредственным окислением элемента. Основная цепь термических превращений:

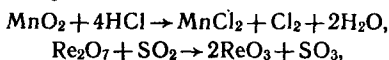


При взаимодействии Tc и Re с кислородом образуются только оксиды Э₂O₇.

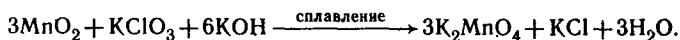
Обычные способы получения оксидов — термическое разложение солей и гидроксидов, восстановление или окисление соединений соответствующих степеней окисления:



Оксиды Mn, Tc и Re в воде практически нерастворимы; со щелочами и кислотами образуют гидроксиды и соли. Оксиды элементов в степенях окисления +3, +4 и выше являются энергичными окислителями:



но при действии сильных окислителей могут окисляться сами:



Соединения с другими элементами. Mn, Tc и Re образуют прямо или косвенно с Si, N, P, As, B, S большой ряд соединений различного типа. Все они — твердые вещества, как правило, нестехиометричны, практически нерастворимы в воде. Многие из них металлоподобны и обладают высокой твердостью.

29.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Формулы основных гидроксидов элементов группы VIIB и соответствующих им солей приведены ниже:

Степени окисления элемента	Mn		Tc		Re	
	гидроксиды	соли	гидроксиды	соли	гидроксиды	соли
+2	$Mn(OH)_2$	Mn^{2+}	—	—	$ReO \times \times H_2O$	Re^{2+}
+3	$Mn(OH)_3$	Mn^{3+}	—	—	$Re_2O_3 \times \times nH_2O$	Re^{3+}
+4	$Mn(OH)_4$ $MnO_2 \times \times nH_2O$	Mn^{4+} , манганиты (MnO_3^{2-})	—	Tc^{4+}	$ReO_2 \times \times nH_2O$	Re^{4+} , рениты (ReO_3^{2-})
+5	—	гипоманганаты (MnO_4^{3-})	—	—	—	гипоренаты (ReO_3^-)
+6	H_2MnO_4	манганаты (MnO_4^{2-})	—	—	H_2ReO_4	ренаты (ReO_4^{2-})
+7	$HMnO_4$	перманганаты (MnO_4^-)	$HTcO_4$	пертехнаты (TcO_4^-)	$HReO_4$	перренаты (ReO_4^-)

Примечание. Стрелками показано усиление кислотных свойств соединений.

Так как характер гидроксидов Mn, Tc и Re с увеличением степени окисления изменяется от типично основного к типично кислотному, то в состав солей эти элементы могут входить в виде и катионов (низшие степени окисления, например $MnSO_4$) и анионов соответствующих кислот (высшие степени окисления, например $KMnO_4$).

Гидроксиды, соответствующие степеням окисления +2, +3, +4, представляют собой малорастворимые

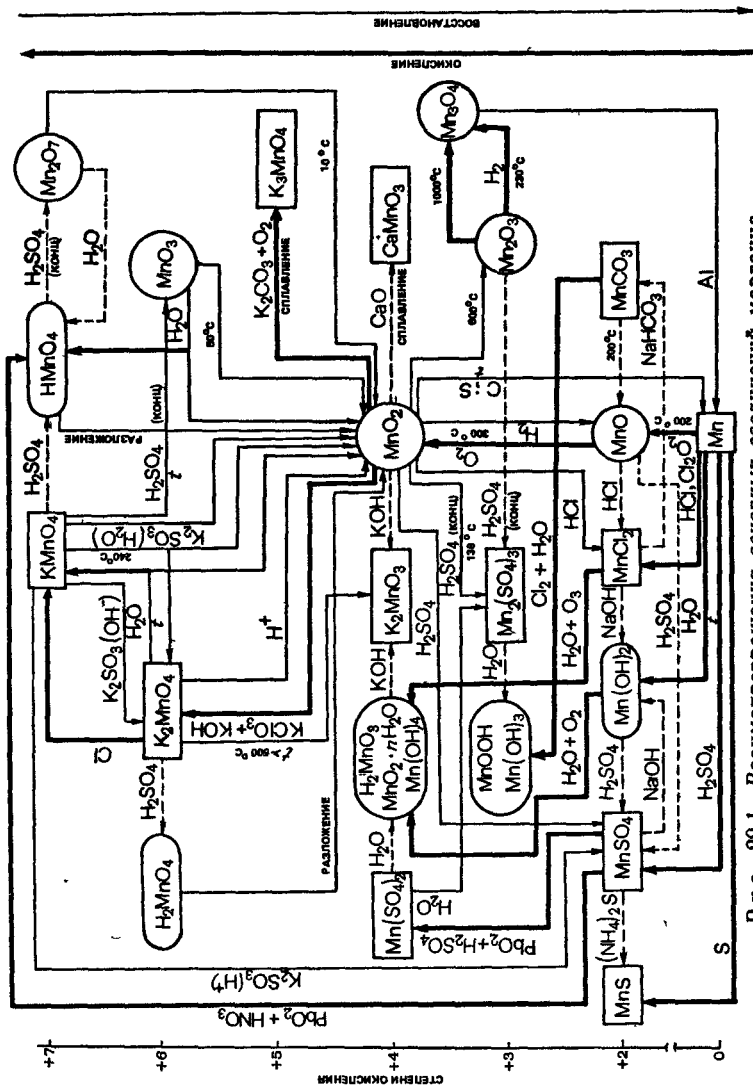
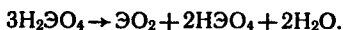


Рис. 29.1. Взаимопревращения основных соединений марганца

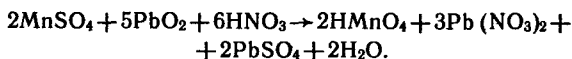
в воде осадки, основного характера, часто переменного состава, а гидроксиды элементов в степенях окисления +6 и +7 являются типичными кислотами, которые хорошо растворимы в воде. Однако соединения $\text{H}_2\text{ЭО}_4$ неустойчивы даже в водных растворах и диспропорционируют:



Кислоты типа HЭО_4 более устойчивы, хотя в свободном состоянии выделена только *технециевая* кислота HTcO_4 . Сила кислот несколько убывает в ряду HMnO_4 , HTcO_4 , HReO_4 .

Большинство солей Mn, Tc и Re (как катионного, так и анионного типа) хорошо растворимы в воде. Однако соли Mn^{+3} , Mn^{+4} и Mn^{+5} обычно неустойчивы в водных растворах.

Соли Mn^{+2} под действием окислителей легко превращаются в соединения Mn более высоких степеней окисления:

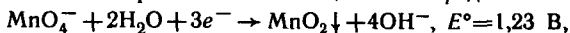


В то же время соединения Mn^{+7} являются сильными окислителями; состав продуктов восстановления определяется характером среды:

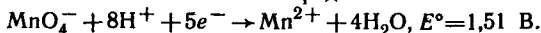
сильнощелочная среда



нейтральная и слабощелочная среда



кислая среда



На рис. 29.1 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений элементов группы VIIB на примере Mn.

29.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Из всех элементов группы VIIB наибольшее применение находит Mn, прежде всего в металлургии. Mn является одним из важнейших компонентов при производстве сталей (используется как раскислитель для удаления серы и кислорода), а также при производстве высокопрочных сплавов. Соединения марганца широко исполь-

зуются как окислители и катализаторы в различных химических процессах. MnO_2 — деполяризатор в химических источниках тока.

Соединения технеция могут применяться в качестве ингибиторов коррозии в ядерных реакторах.

Рений используется в радиоэлектронике, при производстве специальных сплавов. Рениевые катализаторы весьма эффективны для процессов гидрирования.

Марганец является одним из важнейших биогенных элементов. Принадлежит к числу микроэлементов. Его присутствие в разных количествах установлено во всех растительных и животных организмах, прежде всего в составе многих металлоферментов, в тканях, в крови. С наличием марганца в растениях и животных связаны многие биохимические функции: фотосинтез, окислительно-восстановительные процессы, синтез хлорофилла, витаминов. Он оказывает существенное влияние на цветение, минеральный обмен, способствует выработке антител, повышающих сопротивляемость организма различным заболеваниям.

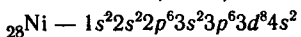
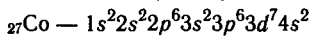
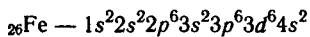
Биологическая роль Tc и Re не известна.

Глава 30. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIIВ

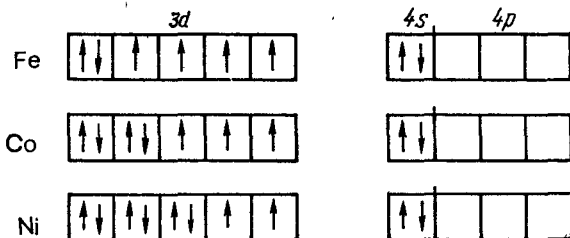
30А. СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

Символ элемента	Fe	Co	Ni
Русское название	Железо	Кобальт	Никель
Латинское название	Ferrum	Cobaltum	Niccolum
Год открытия	Известен с древних времен	1735	1751
Автор открытия	—	Г. Брандт	А. Кронштедт
Содержание в земной коре, массовая доля, %	4,65	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	Fe_3O_4 (магнетит); Fe_2O_3 (гематит); $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (лимонит)	$CoAsS$ (кобальтин); $(Co, Fe)As_2$ (сафлорит); $CoAs_3$ (скуттерудит)	$(Fe, Ni)_9S_8$ (пентландит); $NiAs$ (никелин); Ni_3S_4 (полидимит)

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ



30.A.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Fe	Co	Ni
Атомный номер	26	27	28
Массовые числа природных изотопов (в скобках — массовая доля, %, в природной смеси)	54(5,84) 56(91,68) 57(2,17) 58(0,31)	57(0,17) 59(99,83)	58(67,76) 60(26,16) 61(1,15) 62(3,66) 64(1,16)
Относительная атомная масса	55,847	58,93320	58,69
Ковалентный радиус атома, нм	0,117	0,116	0,115
Металлический радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Радиус иона, нм, Э^{2+*} Э^{3+}	0,078 0,065	0,076 0,061	0,069 0,060
Первый потенциал ионизации, В	7,893	7,866	7,635
Сродство к электрону, эВ	0,58	0,94	1,28

Электроотрицательность	1,64	1,70	1,75
Степени окисления элемента в соединениях**	+2, +3, +6	+2, +3	+2, +3, +4

* Здесь и далее в гл. 30, А Э=Fe, Co, Ni.

** Выделены наиболее характерные степени окисления

30.А.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

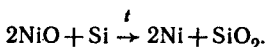
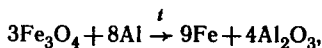
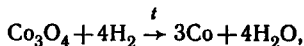
Основные физико-химические свойства

Элемент	Fe	Co	Ni
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (кубическая объемноцентрированная)	Металл (гексагональная)	Металл (кубическая гранцентрированная)
в компактном состоянии	Серебристо-серый	Серебристо-голубой	Серебристо-серый
Цвет в порошкообразном состоянии	Серый	Серый	Серый
Плотность ρ^* , г/см ³ (293 К)	7,874	8,84	8,90
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1535	1493	1453
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2750	2870	2732
Удельное электрическое сопротивление. ρ^* , мОм·м	0,098	0,071	0,091
Относительная электропроводность* (Hg — 1)	10,0	13,6	10,6
Стандартная энтальпия атомизации элементов ΔH_{298}° , кДж/моль	418,0	425,4	429,7
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	27,17	30,04	29,87
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	456	421	439

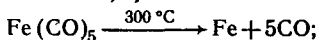
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $\text{Э}^{2+} + 2e^- = \text{Э}$ $\text{Э}^{3+} + 3e^- = \text{Э}$	-0,440 -0,036	-0,277 0,4	-0,250 —
--	------------------	---------------	-------------

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Fe, Co и Ni в свободном виде — термическое восстановление их оксидов (основной способ) водородом, оксидом углерода (II), углеродом, алюминием и другими восстановителями:



Чистые металлы — 1) разложение карбониллов:



2) электролиз водных растворов соответствующих солей.

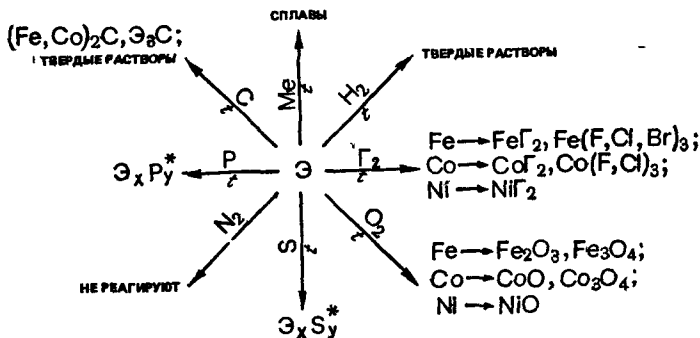
В промышленности металлические железо, кобальт и никель получают не в чистом виде, а только в виде сплавов.

Получение железа включает следующие процессы: восстановление железных руд до металла (производство чугуна); окисление с целью удаления вредных примесей; добавление компонентов, необходимых для получения ковкого железа и стали.

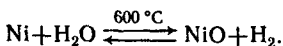
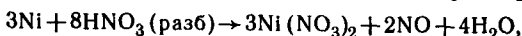
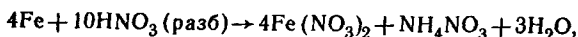
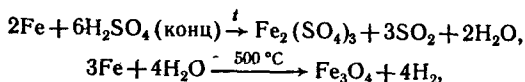
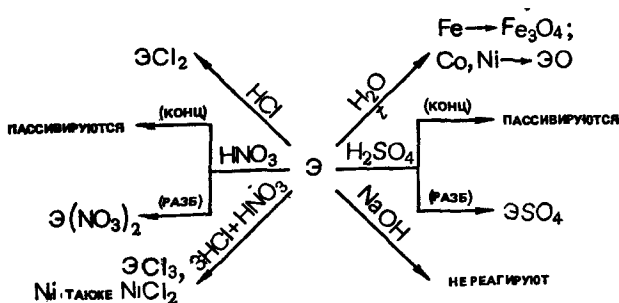
Химические свойства. Железо, кобальт и никель относятся к металлам средней химической активности, причем в ряду Fe—Ni она понижается. Fe, Co, Ni взаимодействуют при нагревании со многими неметаллами. Особенно легко это взаимодействие протекает во влажном воздухе и если Fe, Co, Ni находятся в мелкораздробленном состоянии.

С разбавленными кислотами Fe, Co (Ni при нагревании) реагируют с выделением водорода. Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют поверхность металлов, но при нагревании взаимодействие происходит. Со щелочами (даже в расплавах) металлы не реагируют.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами



30.А.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В бинарных соединениях Fe, Co и Ni проявляют лишь две степени окисления — +2, +3, причем у железа более устойчивы соединения Fe^{+3} , а у никеля, наоборот, — Ni^{+2} . У кобальта устойчивы соединения этого металла в обеих степенях окисления, но для бинарных более характерны соединения Co^{+2}

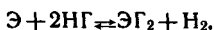
С большинством неметаллов Fe, Co и Ni образуют соединения переменного состава и твердые растворы, многие из которых металлоподобны.

Соединения с водородом. Fe, Co и Ni не образуют с водородом соединений определенного состава, но растворяют его как в твердом, так и в расплавленном состоянии, особенно Ni, чем объясняется высокая каталитическая активность этого металла в реакциях гидрирования.

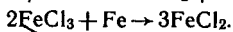
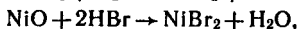
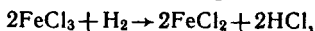
Галогениды. Галогениды Fe, Co и Ni образуются как при непосредственном взаимодействии металлов с галогенами (в основном при нагревании), так и при термическом разложении более сложных соединений:



при взаимодействии с галогеноводородами:



а также в результате многих процессов типа



Галогениды в основном хорошо растворимы в воде и гидролизуются ею, особенно легко соли катионов Э^{3+} . Дигалиды проявляют восстановительные свойства, а тригалиды — довольно сильные окислители.

Ниже представлены основные галогениды рассматриваемых элементов:

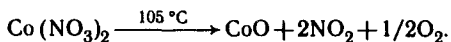
Степень окисления элемента	Fe		Co		Ni	
	+2	+3	+2	+3	+2	+3
	FeF ₂	FeF ₃	CoF ₂	CoF ₃	NiF ₂	—
	FeCl ₂	FeCl ₃	CoCl ₂	CoCl ₃	NiCl ₂	—
	FeBr ₂	FeBr ₃	CoBr ₂	—	NiBr ₂	—
	FeI ₂	—	CoI ₂	—	NiI ₂	—

Примечание. Стрелками показано увеличение термодинамической устойчивости соединений.

Оксиды. Fe, Co и Ni образуют как простые оксиды типа ЭО и Э₂O₃, так и смешанные — Э₃O₄, причем Ni₂O₃ и Co₂O₃ малоустойчивы. Все оксиды — твердые вещества, с большой долей нестехиометрии, практически нерастворимы в воде и щелочах, что свидетельствует об основном

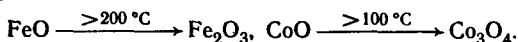
характере проявляемых свойств (только Fe_2O_3 , и в некоторой степени Co_2O_3 — амфотеры).

Оксиды образуются как при непосредственном окислении металлов, так и в результате различных процессов разложения карбонатов, нитратов, гидроксидов, например:



Оксиды типа ЭО могут быть получены также восстановлением оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ водородом или СО.

При нагревании совместно с восстановителем (H_2 , СО, С и др.) оксиды ЭО восстанавливаются до металлов, а при обычном нагревании переходят в оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ или $\text{Э}_3\text{O}_4$:



Оксид Fe_2O_3 взаимодействует со щелочами, оксидами и карбонатами различных металлов (обычно при сплавлении) с образованием *ферритов* — солей *железистой* кислоты HFeO_2 , не выделенной в свободном состоянии:



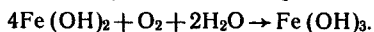
Соединения с другими элементами. Fe, Co и Ni образуют многочисленные соединения (как правило, переменного состава) с S, N, P, C, Si, B и другими неметаллами.

Многие из этих соединений обладают ценными свойствами, такими как тугоплавкость, химическая инертность, электрическая проводимость, хорошая растворимость в расплавленных металлах.

С рядом металлов Fe, Co и Ni образуют многочисленные сплавы, обладающие разнообразными свойствами.

30.А.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

При добавлении щелочей к растворам, содержащим Э^{2+} , выпадают в осадок гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$. Гидроксид железа (II) желтовато-белого цвета, на воздухе легко превращается в красновато-коричневый $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ легко растворимы в кислотах, но под действием сильно концентрированных щелочей образуют растворимые соединения типа $\text{Na}_2[\text{Э}(\text{OH})_4]$.

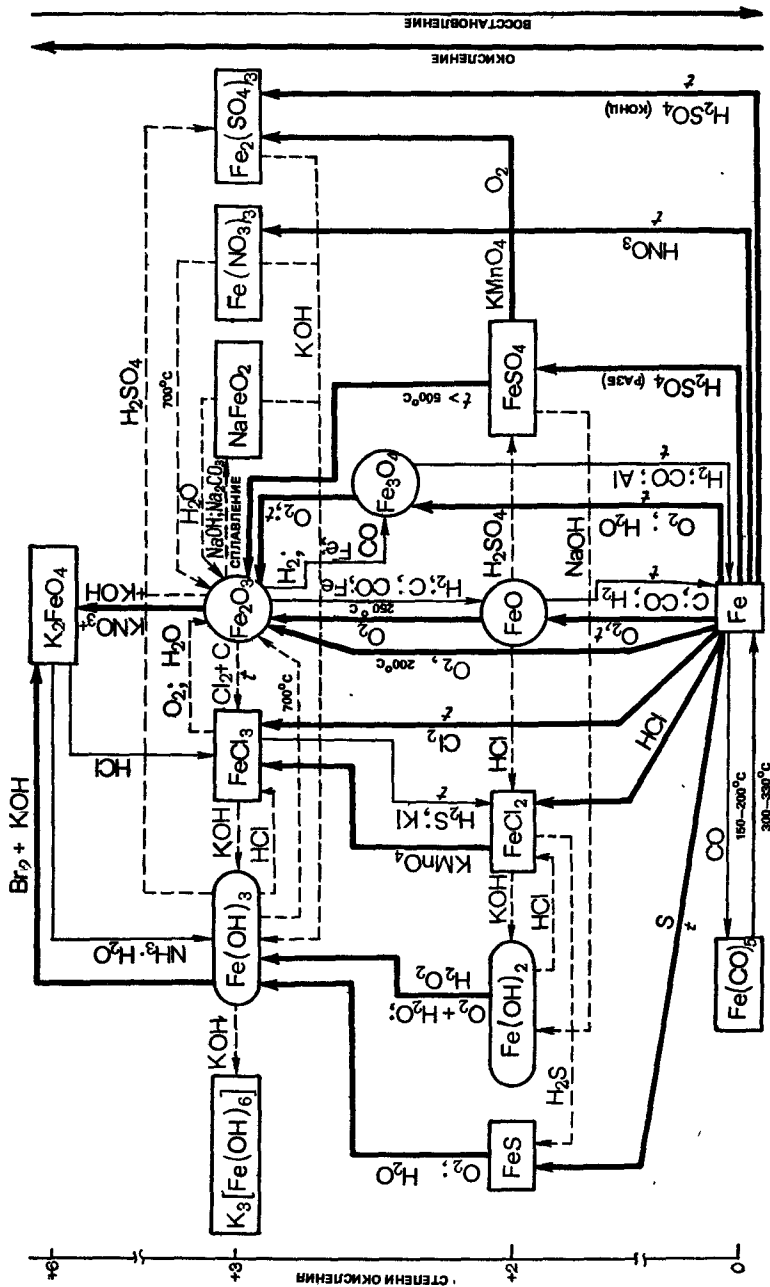


Рис. 30.1. Взаимопревращения основных соединений железа

В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчив на воздухе и окисляется только энергичными окислителями:

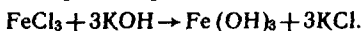


При нагревании без доступа воздуха гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ превращаются в оксиды ЭO .

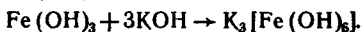
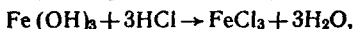
Окислением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ могут быть получены гидроксиды $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок при действии щелочей на растворы солей Fe^{3+} :

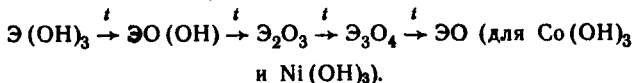


$\text{Э}(\text{OH})_3$ (более правильно $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) являются слабыми основаниями, плохо растворимыми в воде, причем для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ характерны амфотерные свойства:

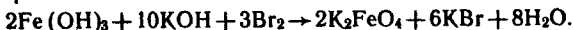


У $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ амфотерные свойства выражены слабее.

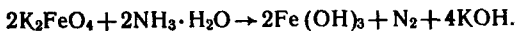
При нагревании, с повышением температуры гидроксиды испытывают ряд термических превращений типа



Соли Э^{3+} гидролизуются сильнее, чем соли Э^{2+} . При окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде образуются *ферраты* — соли не выделенной в свободном состоянии *железной* кислоты H_2FeO_4 , где степень окисления железа равна +6:



Ферраты являются очень сильными окислителями:



На рис. 30.1 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений железа.

30.А.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Fe, Co и Ni — основные металлы современной техники.

Наиболее широко используются углеродистые сплавы

железа (*стали, чугуны*), свойства которых в очень сильной степени зависят как от содержания углерода, так и от наличия различных легирующих компонентов (Cr, Mn, Ni, Si, V, Mo, W и др.).

Кобальт является одним из основных легирующих металлов в сталях, основой жаропрочных сплавов, широко применяется в производстве сверхтвердых материалов, в керамической и стекольной промышленности.

Никель — основа жаропрочных сплавов и нержавеющей сталей, используется для защиты поверхностей других металлов (*никелирование*).

Fe, Co, Ni и их соединения находят широкое применение в качестве катализаторов. На основе Fe_2O_3 получают ферриты, важнейшие магнитные материалы современной техники.

Железо играет весьма активную роль в жизнедеятельности любых организмов, связанную, прежде всего, с процессами переноса и обмена. Оно входит в состав ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы, комплексов, служащих для передачи электронов, гемоглобина, являющегося переносчиком кислорода. Велика роль железа в обмене нуклеиновых кислот, синтезе белков, в процессах фотосинтеза и дыхания растений, в других биохимических реакциях.

Для живых организмов кобальт также имеет большое значение, поскольку с его участием связаны процессы образования белков, аминокислот, витаминов, ассимиляция азота растениями, активность ферментов и другие биохимические процессы. Особенно важна роль кобальта как главной составляющей витамина B_{12} , без которого невозможны процессы кроветворения (образование эритроцитов и синтез гемоглобина).

Никель, как и кобальт, относится к числу так называемых микроэлементов, хотя его биологические функции изучены в меньшей степени. Входит в состав многих растительных и животных организмов, стимулируя синтез аминокислот в клетке, ускоряя регенерацию белков плазмы крови, нормализуя содержание гемоглобина в больных организмах, а также выполняя ряд других важных функций.

30.Б. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Семейства	Рутения				Осмия		
	Ru	Rh	Pd		Os	Ir	Pt
Символ элемента							
Русское название	Рутений	Родий	Палладий		Осмий	Иридий	Платина
Латинское название	Ruthenium	Rhodium	Palladium		Osmium	Iridium	Platinum
Год открытия	1844	1803	1803		1804	1804	Известен с древних времен
Автор открытия	К. К. Клаус	У. Волластон	У. Волластон		С. Теннант	С. Теннант	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Основные природные соединения (в скобках — названия минералов)	(Ir, Os, Ru) (рутенитский сысеркит); (Ru, Os) (осрутин); примесь к Pt самородной	(Ir, Os, Rh) (родитый сысеркит); изоморфная примесь в медно-никелевых руд	(Pd, Pt) (палладитовая платина); (Pt, Pd, Ni) S (брегит)		(Os, Ir) (сысеркит); (Ir, Os, Ru) (рутенитский сысеркит); (Ir, Os, Rh) (родитый сысеркит)		Pt самородная; PtAs ₂ (сперрит); PtS (куперит)

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

Семейство рутения

Элемент	Строение электронных оболочек									
	внутренних	внешних								
		4d					5s	5p		
⁴⁴ Ru	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑			
⁴⁵ Rh		↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			
⁴⁶ Pd		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

Семейство осмия

Элемент	Строение электронных оболочек									
	внутренних	внешних								
		5d					6s	6p		
⁷⁶ Os	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ $4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
⁷⁷ Ir		↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓			
⁷⁸ Pt		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			

30.Б.1. АТОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Массовые числа природных изотопов (в скобках—массовая доля, %, в природной смеси)	96, 98, 99, 100, 101, 102 (31, 61), 104	103(100)	102, 104, 105 (22, 23), 106 (27, 33), 108 (26, 71), 110 (11,8)	184, 186, 187, 188, 189 (16,1), 190 (26,4), 191 (41,0)	191 (38,5), 193 (61,5)	190, 192, 194 (32,9), 196 (25,5), 198 (7,19)
Относительная атомная масса	101,07	102,90550	106,42	190,2	192,22	195,08
Ковалентный радиус атома, нм	0,125	0,125	0,128	0,126	0,127	0,130
Металлический радиус атома, нм	0,134	0,134	0,137	0,135	0,136	0,139
Радиус иона, нм, Z ²⁺ Z ³⁺ Z ⁴⁺ Z ⁶⁺	— 0,068 0,062 —	— 0,067 0,060 —	0,086 0,076 0,062 —	— — 0,063 0,055	— 0,068 0,063 —	0,080 — 0,063 —
Первый потенциал ионизации, В	7,366	7,46	8,336	8,7	9,1	9,0

Сродство к электрону, эВ	1,51	1,68	1,02	1,44	1,97	2,13
Относительная электроотрицательность	1,42	1,45	1,32	1,52	1,55	1,44
Степени окисления элемента в соединениях**	+2, +3, +4, +6, +8	+2, +3, +4, +6	+2, +4	+2, +3, +4, +6, +8	+3, +4, +6	+2, +4, +6

* Здесь и далее Э = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

** Выделены наиболее характерные степени окисления

30.Б.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

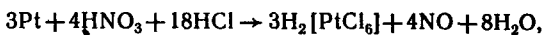
Основные физико-химические свойства

Элемент	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Основная форма существования при обычных условиях (в скобках — тип кристаллической решетки)	Металл (гексагональная)	Металл (кубическая гранецентрированная)	Металл (кубическая гранецентрированная)	Металл (гексагональная)	Металл (кубическая гранецентрированная)	Металл (кубическая гранецентрированная)
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Серебристо-белый Серый	Серебристо-белый Серый	Серебристо-белый Серый	Синевато-серый Черный	Серебристо-белый Серый	Серебристо-белый Серый

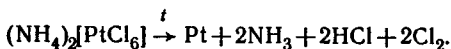
Плотность ρ^* , г/см ³ (293 К)	12,37	12,41	12,02	22,59	22,42	21,45
Температура плавления $t_{пл}$, °С	2310	1966	1552	3054	2410	1772
Температура кипения $t_{кп}$, °С	3900	3727	3140	5027	4130	3827
Удельное электрическое сопротивление ρ^* , мкОм·м	0,074	0,044	0,110	0,097	0,051	0,108
Относительная электропроводность* (Hg=1)	13,0	21,9	8,8	10,0	18,9	8,9
Стандартная энтальпия атомизации элементов, ΔH_{298}° , кДж/моль	642,7	556,8	381,8	791	663,2	566,1
Стандартная энтропия S_{298}° , Дж/(моль·К)	28,5	31,5	37,6	32,6	35,4	41,5
Удельная теплоемкость c_p^* , Дж/(кг·К)	238	241	242	130	129	133
Стандартный электродный потенциал E° , В, процессов $Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$ $Zn^{+} + 3e^{-} = Zn$ $ZnO_2 + 4e^{-} = Zn$ $ZnO_4 + 8e^{-} = Zn$	0,45 — 0,68 1,04	0,60 0,80 — —	0,987 — — —	0,7 — 0,687 0,85	1,1 1,156 0,926 —	1,2 — — —

* Данные приведены для температуры 298 К.

Способы получения. Переработка самородных металлов или руд, содержащих эти металлы, состоит из многих химических операций, важнейшая из которых — обработка царской водкой. При этом Pt, Rh, Pd переходят в раствор в виде $\text{H}_2[\text{ЭCl}_6]$:



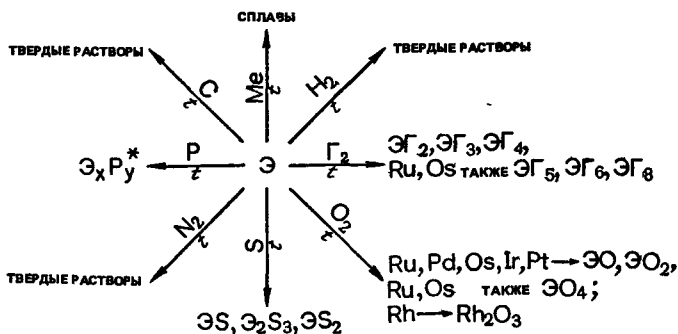
а Os, Ir и Ru остаются в труднорастворимой части. Платина затем осаждается в виде малорастворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, который разлагается при нагревании:



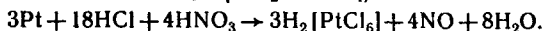
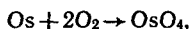
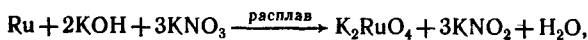
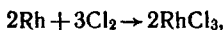
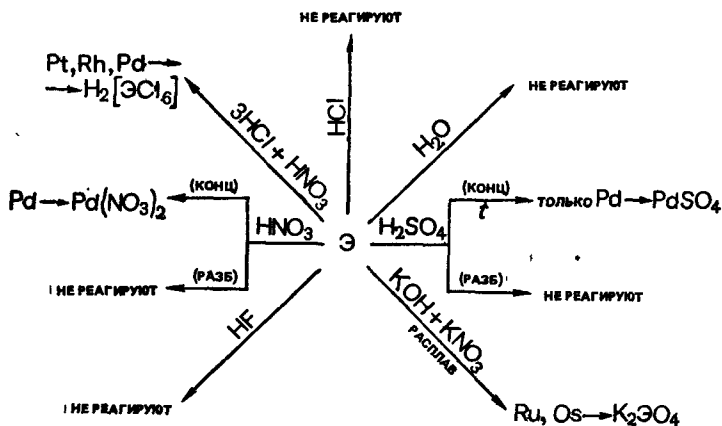
Остальные металлы получают обычно восстановительной обработкой оксидов или других соединений.

Химические свойства. Свойства платиновых металлов во многом сходны: низкая реакционная способность (при обычных условиях только Os реагирует с кислородом); высокая устойчивость к действию многих химических реагентов; большое разнообразие проявляемых степеней окисления и способность к образованию многочисленных координационных соединений. Все металлы являются слабыми восстановителями.

Реакции с простыми веществами



Реакции с важнейшими реагентами

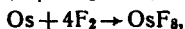
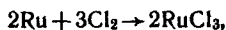


30.Б.3. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

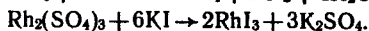
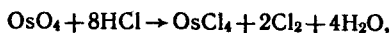
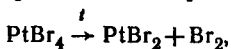
В бинарных соединениях платиновые металлы имеют различные степени окисления, включая (у Ru и Os) +8. Тенденция к проявлению высших степеней окисления убывает по направлению слева направо в семействе как рутения, так и осмия. Соединения с платиновыми металлами в высших степенях окисления, как правило, ковалентны. Со многими неметаллами эти металлы образуют соединения переменного состава и твердые растворы.

Соединения с водородом. Платиновые металлы не образуют стехиометрических соединений с водородом, но способны поглощать его в значительной мере (особенно Pd и Pt) с образованием твердых растворов.

Галогениды. Наиболее широко изучены фториды и хлориды платиновых металлов. Они получают как при непосредственном соединении металлов с галогенами при повышенных температурах:



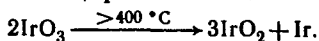
так и в результате различных процессов типа



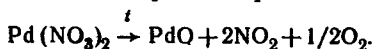
Высшие галогениды (степени окисления металлов от +4 до +8) — ковалентные соединения с низкими температурами плавления и высокой летучестью, плохо растворимые в воде и других растворителях. Многие из них — энергичные окислители.

Галогениды элементов в степенях окисления +2, +3 образованы за счет полярных связей.

Оксиды. Платиновые металлы образуют многочисленные оксидные соединения от $\text{Э}_2\text{O}$ (у Pd) до ЭO_4 (у Ru и Os). Это в основном твердые, ковалентные соединения, часто малоустойчивые, разлагающиеся при нагревании:



Оксиды образуются как при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом при нагревании, так и при разложении кислородсодержащих соединений:



Оксиды элементов в высоких степенях окисления являются энергичными окислителями:

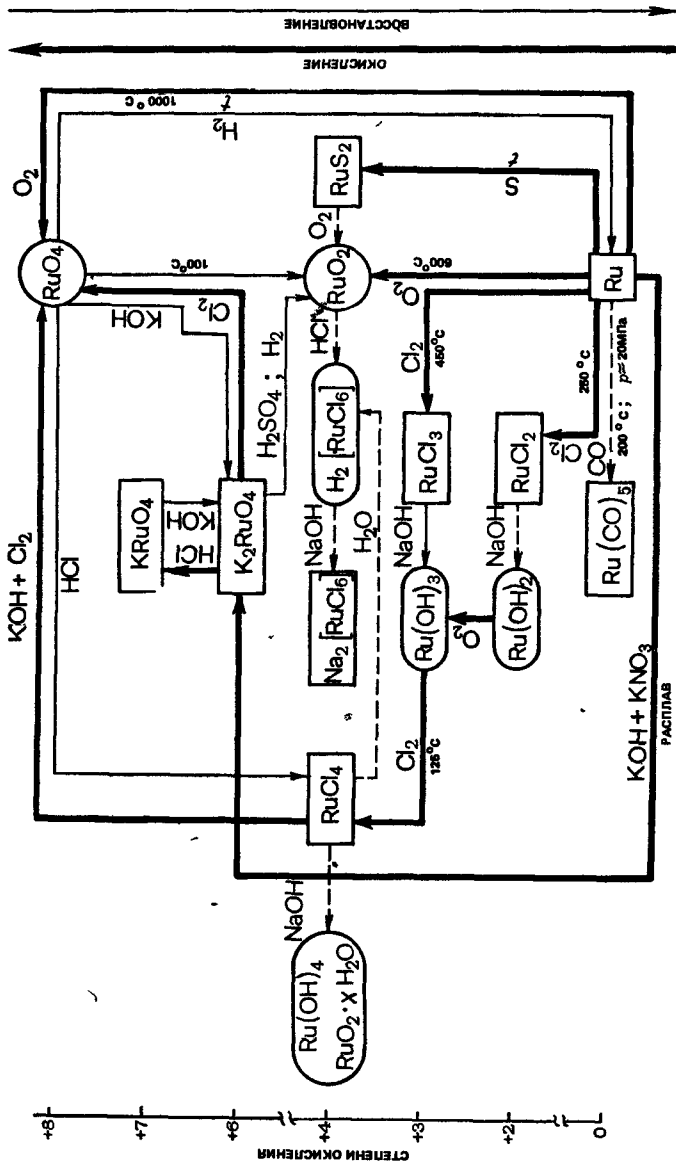


Соединения с другими элементами. Металлы платиновой группы образуют при нагревании сульфиды, арсениды, теллуриды, фосфиды — соединения часто переменного состава. Не реагируя непосредственно с азотом и углеродом, они хорошо растворяют их, образуя твердые растворы.

Со многими металлами, в том числе и друг с другом, платиновые металлы образуют различные сплавы, обладающие хорошими механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью.

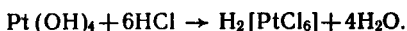
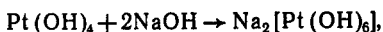
30.Б.4. ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Металлам в низких степенях окисления соответствуют гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_2$, $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Э}(\text{OH})_4$ — как правило, твердые, малорастворимые в воде вещества, форму-



Р и с. 30.2. Взаимопревращения основных соединений рутения

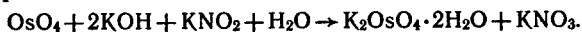
лы которых часто представляют в виде гидратированных оксидов типа $Rh_2O_3 \cdot H_2O$, $PtO_2 \cdot nH_2O$. Большинство из них проявляют слабые основные или амфотерные свойства:



Для Ru и Os известны кислородсодержащие соли, в которых эти металлы находятся в составе анионов (*рутенаты* K_2RuO_4 и *осматы* K_2OsO_4). Они получают при взаимодействии металлов с расплавленной окислительно-щелочной смесью:



или при восстановлении оксидов типа $ЭO_4$ в щелочном растворе:



И рутенаты, и осматы в обычных условиях довольно неустойчивы, но характер изменений у них различен. Рутенаты при нагревании легко восстанавливаются до RuO_2 , а осматы, наоборот, склонны к окислению до OsO_4 .

У рутения известны также *перрутенаты* типа $KRuO_4$, где Ru проявляет степень окисления +7.

На рис. 30.2 приведена схема взаимосвязи между основными типами соединений платиновых металлов на примере Ru.

30.Б.5. ПРИМЕНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Благодаря своим ценным свойствам, прежде всего химической устойчивости, прочности, тугоплавкости, легкости в механической обработке, платиновые металлы широко используются в изготовлении химической аппаратуры, инструментов, электродов, термоэлементов, электрических контактов.

В химической промышленности нашли применение их высокая каталитическая активность, а также способность поглощать различные газообразные вещества, особенно водород.

Биологическая роль платиновых металлов отсутствует, но некоторые их соединения высокотоксичны (OsO_4 , RuO_4).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Артеменко А. И., Малекванний В. А., Тикунова И. В.* Справочное руководство по химии. М.: Высш. шк., 1990. 303 с.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1988. 640 с.
3. *Бокий Г. Б., Голубкова Н. А.* Введение в номенклатуру ИЮПАК. М.: Наука, 1989. 184 с.
4. *Глинка Н. Л.* Общая химия. Л.: 1987. 702 с.
5. *Капуцкий Ф. Н., Тикавый В. Ф.* Пособие по химии для поступающих в вузы. Мн.: Вышэйш. шк., 1986. 413 с.
6. *Карапетьянец М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высш. шк., 1981. 333 с.
7. *Князев Д. А., Смарыгин С. Н.* Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 430 с.
8. *Крестов Г. А., Березин Б. Д.* Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1983. 96 с.
9. *Николаев Л. А.* Неорганическая химия. М.: Просвещение, 1982. 640 с.
10. *Общая химия / Под ред. Е. М. Соколовской и Л. С. Гузеев.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 640 с.
11. *Периодическая система элементов Д. И. Менделеева: Табл.-справ. / Сост. И. Е. Шиманович, В. Ф. Тикавый и др.* М.: Высш. шк., 1985. 7 л.; То же. Мн.: Университетское, 1990. 1 л.; То же. Мн.: Гранитный, 1995. 1 л.
12. *Пиментел Дж., Кунрод Дж.* Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
13. *Потапов В. М., Татаринчик С. Н.* Органическая химия. М.: Химия, 1980. 463 с.
14. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
15. *Рэмсден Э. Н.* Начала современной химии. Л.: Химия, 1989. 784 с.
16. *Свойства элементов: Справочник / Под. ред. М. Е. Дрица.* М.: Металлургия, 1985. 672 с.
17. *Слейбо У., Персонс Т.* Общая химия. М.: Мир, 1979. 550 с.
18. *Угай Я. А.* Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1989. 463 с.
19. *Угай Я. А.* Общая химия. М.: Высш. шк., 1984. 440 с.
20. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2-х ч. М.: Мир, 1991. 528 с.
21. *Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.* Пер. с нем. М.: Химия, 1989. 648 с.
22. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
23. *Эппликовист Д., Де Пюи И., Рейнхарт К.* Введение в органическую химию. М.: Мир, 1985. 384 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадрит 173
Аденин 315
Азот 317 и сл.
 атом
 строение 318
 характеристики 318
 бинарные соединения 323
 гидроксиды и их производные 336
 применение 343
 способы получения 320
 физические свойства 319
 химические свойства 321
Аквакомплексы 162
Аксиальные заместители 250
Активированный комплекс 106
Активные частицы 106
Активный см. Скандий
Актиниды 440 и сл.
 атомы
 строение 441
 характеристики 442
 бинарные соединения 447
 гидроксиды и их производные 448
 применение 450
 способы получения 446
 физические свойства 444
 химические свойства 446
Акцептор
— протона 134
— электронных пар 55, 135
Аланин 306
Алкадиены
 номенклатура 258
 получение 260
 применение 261
 физические свойства 260
 химические свойства 260
Алканы
 изомерия 239
 номенклатура 239
 получение 242
 применение 246
 физические свойства 242
 химические свойства 245, 246
Алкены
 изомерия 251, 253
 номенклатура 251, 253
 получение 253
 применение 256—258
 физические свойства 253
 химические свойства 254—256
Алкины
 номенклатура 262
 физические свойства 263
 химические свойства 265, 266
Аллотропия 17
Алмаз 218, 220
Альдегид(ы)
 номенклатура 284, 285
 получение 285
 применение 287
 физические свойства 285, 286
 химические свойства 286, 287
 — валериановый 286
 — капроновый 286
 — масляный 286
 — муравьиный см. Формальдегид
 — пропионовый 285, 286
 — уксусный см. Ацетальдегид
 — энантовый 286
Альдольная конденсация 287
Алюминаты 212
Алюминий 203 сл.
 атом
 строение 204
 характеристики 204
 бинарные соединения 208
 гидроксиды и их производные 211
 применение 214
 способы получения 206
 физические свойства 205
 химические свойства 207
Амблигонит 173
Америций см. Актиниды,
Амилоза 299
Амилопектин 300
Аминокислоты 305 и сл.
 — заменимые 308
 изомерия 305, 306
 — незаменимые 308, 309
 номенклатура 305, 306
 получение 306
 применение 308, 309
 физические свойства 306, 307
 химические свойства 307
Амины
 изомерия 303
 номенклатура 303
 получение 303, 304
 применение 305
 физические свойства 304
 химические свойства 304, 306

- Аммиак 323, 324
 Аммиакаты 162
 Амфолиты 134
 Анатаз см. Рутил
 Ангидрид(ы) 20
 — уксусный 292, 294
 Англезит 215
 Анизотропия 77
 Анилин 304, 305
 Анионы 121
 Анод 149, 155
 Анортит 187
 Антимонит 317
 Антинейтрино 33
 Антрацен 269
 Аргенит 396
 Аргиродит 215
 Аргон см. Гелий
 Арены
 изомерия 266
 номенклатура 266
 получение 267
 применение 272
 физические свойства 267—269
 химические свойства 270—272
 Ароматические соединения 230
 — углеводороды см. Арены
 Арсенипирит 317
 Арсин 324
 Астат см. Галогены
 Атом(ы) 6, 32
 масса, определение 7
 радиус 46
 строение 32
 Атомная(ый) единица массы 7.
 — масса 7
 — номер 32
 Атомные орбитали 35, 38
 — — вырожденные 38
 гибридизация 61
 — — несвязывающие 63
 Аурипигмент 317
 Ацетальдегид 286, 287
 Ацетил хлористый 281—292
 Ацетилен
 получение 263
 применение 265, 266
 Ацетилениды металлов 265
 Ацетон 289
 Ацетофенон 289, 290
 Ацидокомплексы 162
- Бадделеит 451
 Барий см. Кальций
 Барит 187
 Бастнезит 422
 Белки 310 и сл.
 — глобулярные 310
 денатурация 311
 классификация 310
 структура 310, 311
 — фибриллярные 310
 Белый фосфор 319
- Бензальдегид 272, 286, 287
 Бензилхлорид 274, 275
 Бензол 267, 268, 272, 283
 Бензолсульфонокислота 272
 Берилл 187
 Бериллий см. Кальций
 Берклий см. Actinides
 Бетанны 307
 Бисмит 317
 Бифенил 268
 Блеск висмутовый см. Висмутин
 Блеск сурьмяный см. Антимонит
 Бокситы 203, 206
 Бор см. Алюминий
 Боразон 211
 Бораны 23, 208
 Браунит 481
 Брегитт 500
 Бром см. Галогены
 Броматы 382
 Брукит см. Рутил
 Бутадиен-1,3 259
 Бутан 243, 247
 Бутанолы 278, 279
 Бутанон 289
 Бура 203
- Вакансии 87
 Валентность 54, 55
 — координационная 160
 Валентная(ый) схема 65
 — угол 52
 Ванадаты 466
 Ванадий 459 сл.
 атом
 строение 460
 характеристики 460
 бинарные соединения 464
 гидроксиды и их производные 466
 применение 468
 способы получения 462
 физические свойства 461
 химические свойства 462
- Ванадинит 459
 Ванадиты 466
 Ван-дер-Ваальса силы 73
 Вещество 5
 — простое 14
 — сложное 14
 Взаимодействие
 — дисперсионное 75
 — индукционное 73
 — ориентационное 73
 Винилацетат 266
 Винилацетилен 266
 Винилхлорид 266, 275, 277
 Висмут см. Азот
 Висмутин 317
 Висмутит 317
 Висмутовая охра см. Бисмит
 Висмутовый блеск см. Висмутин
 Витерит 187
 Внешняя среда 89

- Внутрикомплексные соединения** 162
Вода
 диссоциация 126
 ионное произведение 127
 константа диссоциации 126
 криоскопическая константа -120
 строение молекулы 52, 60, 63
 физические свойства 353
 химические свойства 352
 эбуллиоскопическая константа 120
 электролиз 156
Водород 367 и сл.
 атом
 строение 368
 характеристики 369
 бинарные соединения 375
 применение 386
 способы получения 372
 физические свойства 370
 химические свойства 373
Водородная связь 75
Водородный показатель 127
Волластонит 187
Волновая функция 35, 66
Вольфрам см. Хром
Вольфраматы 476, 478
Вольфрамит 469
Восстановители 137, 138
Восстановление 137
Второе начало термодинамики 98
Вулканизация каучука 261
Высаливание 119
Выход по току 159
Вюрца синтез 242

Гадолиний см. Лантаниды
Гадолиний 422
Газы природные 241
Галенит 215
Галлаты 212
Галлий см. Алюминий
Галлит 203
Галмей 409
Галогениды 19
Галогенопроизводные углеводов
 273 и сл.
 изомерия 273
 получение 273, 274
 применение 277
 физические свойства 274, 275
 химические свойства 274, 276
Галогены 367 и сл.
 атомы
 строение 368
 характеристики 369
 бинарные соединения 375
 гидроксиды и их производные 382
 применение 386
 способы получения 371
 физические свойства 370
 химические свойства 372
Гафнаты 456
Гафний см. Титан
Гафний 456
Гаусманит 481
Гексаметилендиамин 294, 304
Гелий 389 и сл.
 атом
 строение 390
 характеристики 390
 бинарные соединения 392
 гидроксиды и их производные 394
 применение 395
 способы получения 392
 физические свойства 391
 химические свойства 392
Гематит 490
Гемоглобин 163, 312
Гептан 247
Германаты 226
Германий 215 и сл.
 атом
 строение 216
 характеристики 216
 бинарные соединения 223
 гидроксиды и их производные 226
 применение 228
 способы получения 220
 физические свойства 218
 химические свойства 220
Германит 215
Германиты 226
Гессит 344
Гетероауксин 314
Гетерополисоединения 164
Гетероциклические соединения 229, 311
 и сл.
 — — конденсированные 314
 — — пятичленные 311, 312
 — — шестичленные 313
Гидразин 323
Гидратация 115
Гидраты 31
Гидриды 22
Гидроксиды 24
Гидроксилapatит 317
Гидроксоаураты 404, 406
Гидроксокупраты 404, 406
Гидроксохромиты 477
Гидролиз солей 130
 — — по аниону 131
 — — по катиону 131
 — — по катиону и аниону 131
 константа 132
 — — необратимый 132
 степень 132
Гидрохинон 282, 284
Гипобромиты 382
Гипоiodиты 382
Гипоманганаты 487
Гипоренаты 487
Гипосульфит 403
Гипохлориты 382
Гипс 187, 344
Гистидин 308
Глауберова соль см. Мирабилит
Глинозем 206

Глицерин 279, 296
Глицин 308
Глюкоза 235, 297, 298, 300
Гольмий см. Лантаниды
Гомолитические реакции 236
Гомологическая(ий) разность 230
— ряд 230
Графит 218
— белый 211
Гринокит 409
Гуанин 315

Давление
— осмотическое 120
— газа 13
— — парциальное 14
— пара над раствором 119
Двойной электрический слой 143
Дентантность 161
Диаграмма
— энергетическая орбиталей 69
— энталпийная 96
Дивинил см. Бутадиен-1,3
Динитробензол-1,3 302
Диполь 58
— длина 58
— индуцированный 74
— мгновенный 75
— электрический момент 58
Дислокации 88
Диспрозий см. Лантаниды
Диссоциация электролитическая 121
— — вторичная 170
— — константа 123
— — первичная 170
— — степень 122
— — истинная 123
— — кажущаяся 123
— — ступенчатая 124
Дисульфаты 361
Дисульфиты 361
Дифосфан 323
Дихлордифторметан 277
Дихлорметан 275, 277
Дихлорэтаны 275, 277
Дихроматы 477
Диэлектрики 84
Диэтиловый эфир 281
Длина связи 52
Доломит 187
Донор
— протона 134
— электронных пар 55, 135

Европий см. Лантаниды
Железо 490 и сл.
— атом
— строение 491
— характеристики 491
— бинарные соединения 494
— гидроксиды и их производные 496
— применение 497

способы получения 493
физические свойства 492
химические свойства 493
Жиры 295
— гидролиз 296

Закон(ы)
— Авогадро 12
— Бойля — Мариотта 13
— Вант-Гоффа 120
— Гей-Люссака 13
— Генри 118
— Гесса 95
— действующих масс 104
— объединенный газовый 13
— объемных отношений 12
— парциальных давлений 14
— периодический Д. И. Менделеева 41
— постоянства состава 10
— Рауля
— — второй 120
— — первый 119
— разбавления Оствальда 124
— сохранения
— — массы 9
— — энергии 91
— стехиометрические 9
— Фарадея 158
— эквивалентов 11

Заряд
— комплексного иона 161
— эффективный 58
Золото см. Медь
Зона
— валентная 84
— запрещенная 84
— проводимости 84
— энергетическая 84

Изобары 33
Изомерия
— геометрическая 235
— динамическая 235
— оптическая 235
— пространственная 235
— структурная 234
Изоморфизм 81
Изопентан 243
Изополисоединения 164
Изопрен 259, 260
Изотопы 33
Изотопы 32
Изотропия 88
Изоэлектрическая точка 307
Ильменит 451
Ингибиторы см. Катализаторы отрицательные
Индаты 212
Индиго 314
Индий см. Алюминий
Индикаторы 127
Индит 203

- Индол 314
 Интерметаллиды 23
 Иод см. Галогены
 Иодаты 382
 Ион(ы) 71, 121
 радиус 47
 Ионизация см. Диссоциация электро-
 литическая
 Иридий см. Платиновые металлы
 Иттербий см. Лантаниды
 Иттрий см. Скандий
- Кадмий см. Цинк
 Калаверит 396
 Калий см. Натрий
 Калиевый полевой шпат см. Ортоклаз
 Калифорний см. Актиниды
 Кальций 187 и сл.
 атом
 строение 188
 характеристики 189
 биарные соединения 194
 гидроксиды и их производные 198
 применение 200
 способы получения 192
 физические свойства 191
 химические свойства 192
- Кальцит 187
 Каменная соль 173
 Капрон 309
 Карбиды 22, 225
 Карбин 218
 Карбоциклические соединения 229
 Карналлит 173, 187
 Касситерит 215
 Катализ 108
 — гетерогенный 109
 — гомогенный 109
 Катализаторы 109
 — отрицательные 109
 — положительные 109
- Катионы 121
 Катод 149, 155
 Каучуки синтетические 261
 Квантовая механика 34
 — ячейка 40
 Квантовое число 35
 — — главное 35
 — — магнитное 36
 — — орбитальное 36
 — — спиновое 38
- Кернит 203
 Кетоны
 изомерия 287, 288
 номенклатура 287
 применение 289, 290
 физические свойства 288, 289
 химические свойства 288, 289
- Киноварь 409
 Кислород см. Сера
 Кислота(ы)
 диссоциация 122
 определение 25
- основность 25
 сила 123
 сопряженная 134
 по теории
 протонной 134
 электролитической диссоциации
 122
 электронной 135
 — адипиновая 293, 294
 — азотистая 336
 — азотистоводородная 323
 — азотная 336
 — антраниловая 309
 — аспарагиновая 308
 — бензойная 290, 293
 — борная 212
 — бромноватая 382
 — бромноватистая 382
 — бромоводородная 375
 — валериановая 293
 — вольфрамовые 476, 478
 — гидроксотрихлорозолотая 403
 — глутаминовая 308
 — глутаровая 293
 — двунадсерная 363
 — двусерная 363
 — дезоксирибонуклеиновая (ДНК) 315
 — дифосфорная 337
 — дихромовая 477
 — железистая 496
 — железная 497
 — иодная 382
 — иодноватая 378, 382
 — иодноватистая 382
 — иодоводородная 375
 — карбоновые 290
 номенклатура 290
 получение 290
 применение 290
 производные 294
 физические свойства 291, 293
 химические свойства 290
 — каприловая 293
 — каприновая 293
 — Каро 363
 — малоновая 293
 — маргариновая 293
 — масляная 293
 — молибденовые 476, 478
 — мононадсерная 363
 — муравьиная 290, 292, 293
 — мышьяковая 337
 — мышьяковистая 337
 — палладистая 500
 — пальмитиновая 293
 — пероксомоноксерная 363
 — пиросерная см. Двусерная
 — пирофосфорная см. Дифосфорная
 — плавиковая 375
 — полисерные 362
 — политиионовые 26, 361
 — пропионовая 293
 — рибонуклеиновые 315
 — селенистая 358

- селеновая 359
- серная 359
 - получение 359
 - контактный способ 359
 - нитрозный способ 359
 - химические свойства 360
- сернистая 358
- соляная 375
 - получение 376
 - химические свойства 376
- стеариновая 293
- сурьмяная 337
- теллуристая 358
- теллуровая 359
- тетраборная 213
- тетратиновая 362
- технециевая 488
- тиосерная 362
- титановая 456
- трисерная 363
- трисульфоновая 362
- уксусная 291—293
- фосфористая 337
- фосфорная 336
- фосфорноватистая 337
- фталевые 293, 294
- хлористая 382
- хлорная 382
- хлорноватая 382
- хлорноватистая 382
- хромистая 477
- хромовая 477
- циркониевая 456
- щавелевая 279—293
- энантовая 293
- янтарная 293
- Кластеры 164
- Клатраты 83, 392
- Клетчатка 290, 300
- Кобальт см. Железо
- Кобальтин 490
- Колумбит 459
- Комплексы 160
 - анионные 161
 - катионные 161
 - нейтральные 161
- Комплексные соединения 160
 - ионы 160
 - классификация 162
 - — кластерные 164
 - — многоядерные 164, 167
 - номенклатура 164
 - — одноядерные 163
 - — смешанного типа 162
 - устойчивость 170
 - — циклические (хелатные) 162
- Комплексообразователь 160
- Константа
 - Генри 119
 - гидролиза 132
 - диссоциации 123
 - криоскопическая 120
 - нестойкости комплекса 170
 - скорости реакции 104
- устойчивости комплекса 170
- химического равновесия 111
- эбуллиоскопическая 120
- Конформации
 - алканов 244
 - циклоалканов 250
- Концентрация раствора
 - — массовая 117
 - — — молярная 116
 - — — вещества эквивалента 117
- эффективная (кажущаяся) 123
- Координационная(ые) валентность 160
- емкость 161
- сфера 160
- теория 160
- число 65, 160
- Красный фосфор 319
- Кратность связи 57, 70
- Крахмал 299
- Крезолы 282, 284
- Кремнезем 215
- Кремний см. Германий
- Кремнийтермия 483
- Кренмерит 396
- Криолит 203
- Криптон см. Гелий
- Кристаллы 77 и сл.
 - дефекты 87
 - точечные 87
 - по Френкелю 88
 - по Шоттки 88
 - смешанные 81
- Кристаллогидраты 31
- Кристаллография 81
- Кроконт 469
- Крукзит 203
- Ксенаты 395
- Ксенон см. Гелий
- Ксенотим 422
- Ксилолы 268
- Коэффициент
 - активности 123
 - растворимости 118
 - температурный скорости реакции 106
- Кумол 268, 272, 283
- Куперит 500
- Курчатовий см. Титан
- Кучерова реакция 285
- Кюри см. Актиниды
- Лантан см. Скандий
- Лантаниды 430 и сл.
 - атомы
 - строение 431
 - характеристики 432
 - бинарные соединения 436
 - гидроксиды и их производные 437
 - применение 439
 - способы получения 435
 - физические свойства 433
 - химические свойства 435
- Лиганды 64, 160, 161

- мостиковые 104
- Лизин 309
- Лимонит 490
- Литий см. Натрий
- Лорандит 203
- Лоуренсий см. Актиниды
- Лютеций см. Лантаниды

- Магнезит 187
- Магнетит 490
- Магний см. Кальций
- Магнохромит 469
- Малахит 396
- Мальтоза 299
- Манганиты 487
- Манганаты 487
- Марганец 480 и сл.
 - атом
 - строение 481
 - характеристики 481
 - бинарные соединения 485
 - гидроксиды и их производные 487
 - применение 488
 - способы получения 483
 - физические свойства 482
 - химические свойства 483
- Марковникова правило 255
- Массовое число 32
- Материя 5
- Медный блеск 396
- Медный колчедан см. Халькопирит
- Медь 396 и сл.
 - атом
 - строение 397
 - характеристики 397
 - бинарные соединения 401
 - гидроксиды и их производные 405
 - применение 407
 - способы получения 399
 - физические свойства 398
 - химические свойства 399
- Менделеев см. Актиниды
- Метабораты 213
- Метаванадаты 466
- Металлы
 - атомный радиус 47
 - платиновые 500 и сл.
 - структура 78
 - щелочноземельные см. Кальций
 - щелочные см. Натрий
- Метамерия 235
- Метан 241, 243, 244, 246
- Метаниобаты 466
- Метанол 278, 279, 282
- Метатанталаты 466
- Метиламин 301
- Метионин 309
- Метод
 - валентных связей 54, 167
 - гидрометаллургический 399, 412
 - ионно-электронный 139
 - линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) 66
- молекулярных орбиталей 66, 170
- пирометаллургический 399, 411
- полуреакций 139
- электронного баланса 140
- цианидный 399
- Мирабилит 73
- Молекула(ы) 7
 - активные 102
 - геометрическая структура 60
 - масса 8
 - неполярные 57
 - полярные 58
- Молекулярная масса 8
 - определение 120
- Моль 8
- Молярная(ый) масса 8
 - определение 120
 - — эквивалента 11, 117
 - объем 12
- Молибдаты 476, 478
- Молибден см. Хром
- Молибденит 469
- Молибдит 469
- Монацит 422, 430
- Моносахариды 297 и сл.
 - пиранозные формы 298
- Мыла 296
- Мышьяк см. Азот
- Мышьяковый колчедан см. Арсенипирит

- Надпероксиды 181, 350
- Названия веществ
 - — минералогические 16
 - — систематические 16
 - — специальные 16
 - — традиционные 16
 - — тривиальные 16, 230
- Найлон 293, 305
- Настуран 440
- Натрий 173 и сл.
 - атом
 - строение 174
 - характеристики 175
 - бинарные соединения 179
 - гидроксиды и их производные 183
 - применение 184
 - способы получения 178
 - физические свойства 177
 - химические свойства 178
- Нафталин 269, 273
- Нейтрино 33
- Нейтрон 32
- Неодим см. Лантаниды
- Неон см. Гелий
- Неопентан 243
- Нептунаты 450
- Нептуний см. Актиниды
- Нептунил 448
- Нефть 241
- Никелин 490
- Никелирование 499
- Никель см. Железо

- Ниобий см Ванадий
 Нитриды 21
 Нитробензол 302, 303 и сл.
 Нитрометан 302, 303
 Нитропропаны 302
 Нитросоединения 301 и сл.
 изомерия 289, 301
 номенклатура 301
 получение 301
 физические свойства 301, 302
 химические свойства 301, 302
 Нитроэтан 302
 Нобелий см. Антиниды
 Номенклатура органических соедине-
 ний
 — — — ИЮПАК 232
 — — — рациональная 231
 — — — тривиальная 230
 Нуклеофильное замещение 276
 Нуклеофильный реагент 237
 Нуклоны 32

 Озон 348
 Окисление 137
 Окислители 137, 138
 Окислительно-восстановительные ре-
 акции 136 и сл.
 — — внутримолекулярные 142
 — — диспропорционирования 142
 — — межмолекулярные 142
 Оксиды 19
 — амфотерные 20
 — безразличные 20
 — кислотные 20
 — основные 20
 Оксoванaдил 466
 Оксогалогениды 464
 Оксокислоты 25
 Оксокупраты 404
 Олеум 359, 363
 Оливин 187
 Олигосахариды 297
 Олово см. Германий
 Орбиталь(и)
 — атомные 35, 38
 гибридизация 61
 — — вырожденные 38
 — — гибридные 61
 — — несвязывающие 63
 — — «чистые» 61
 — молекулярные 66 и сл.
 — — разрыхляющие 68
 — — связывающие 68
 Ориантанты 271
 Ортованадаты 466
 Ортоклаз 173
 Ортонобаты 466
 Ортоанталаты 466
 Ортотитанаты 456
 Ортоцирконаты 456
 Осматы 508
 Осмий см. Платиновые металлы
 Основание(я)
 диссоциация 122
 определение 24
 сила 124
 — сопряженное 134
 — по теории протонной 134
 — — электролитической диссоциации
 122
 — — электронной 135
 Осрутин 500
 Отавит 409
 Охра висмутовая см. Бисмит

 Палладий см. Платиновые металлы
 Патронит 459
 Пентаны 243, 247
 Пентаноны 289
 Пентландит 490
 Пептиды 309
 Первое начало термодинамики 91
 Перенапряжение 156
 Период полураспада 34
 Периодаты 382
 Периодическая система элементов 41
 и сл.
 Перксенаты 395
 Перманганаты 487
 Пероксиды 19, 181, 378
 Пероксокислоты 25
 Перренаты 487
 Перрутены 509
 Пертехнаты 487
 Перхлораты 382
 Петунит 396
 Пиперилены 259
 Пиран 313
 Пираргирит 396
 Пиридин 313
 Пиримидин 315
 Пирит 206, 344
 Пиrolюзит 481
 Пиррол 312
 Плавиковый шпат 367
 Платина см. Платиновые металлы
 — палладистая 500
 Платиновые металлы 500 и сл.
 атомы
 строение 501
 характеристики 502
 бинарные соединения 506
 гидроксиды и их производные 507
 применение 508
 способы получения 505
 физические свойства 503
 химические свойства 505
 Плотность газа
 — — относительная 12
 Плутонаты 450
 Плутоний см. Actиниды
 Плюмбаты 226
 Плюмбиты 226
 Поваренная соль 173
 Повеллит 469
 Поле 5

- Полевые шпаты 215
 Поливинилацетат 266
 Поливинилхлорид 266
 Полидимит 490
 Полиизобутилен 258
 Полимеризация 255 и сл.
 — анионная 255
 — катионная 256
 — радикальная 256
 Полиметафосфорные кислоты 337
 Полиморфизм 81
 Полиморфные модификации 81
 Полипропилен 258
 Полисахариды 299
 Полистирол 257
 Полисульфиды 354, 355
 Полиэтилен 257, 258
 Полоний см. Сера
 Полоноводород 353
 Полуацетальный гидроксил 297
 Полупроводники 84
 Поляризация 58
 Поляризуемость 59
 Порфириновое кольцо 163
 Постоянная
 — Авогадро 8
 — Планка 34
 — Фарадея 159
 Порядковый номер 32, 42
 Порядок
 — ближний 88
 — дальний 77
 — связи 70
 Потенциал(ы)
 — изобарно-изотермический 90, 99
 — — образования 102
 — — в химической реакции 100
 — ионизации 48
 — окислительно-восстановительные 145
 — электродный 142
 — — стандартный 144
 — — — водородный 145
 Принцип
 — Ле-Шателье 113
 — минимальной энергии 38
 — неопределенности 34
 — Паули 38, 69
 Правило(а)
 — Вант-Гоффа 106
 — К्लечковского 39
 — Хунда 40, 69
 Празеодим см. Лантаниды
 Проводники 84
 Произведение растворимости 128
 Прометий см. Лантаниды
 Пропан 241, 243, 246, 247
 Пропанолы 279
 Пропанон см. Ацетон
 Пропиламин 301
 Пропилен 255, 256, 262
 Протактиний см. Актиниды
 Протактинил 448
 Протейды 310
 Протейны 310
 Протон 32
 Процесс(ы)
 — изобарный 90
 — изотермический 90
 — изохорный 90
 — направление 99
 — фактор энтальпийный 100
 — энтропийный 100
 Прустит 396
 Пурин 315
 Равновесие химическое 100, 109
 — — истинное 110
 — константа 111
 — положение 111
 — смещение 113
 — состояние 110
 Радий см. Кальций
 Радикалы
 — свободные 236
 — углеводородные 231
 Радиоактивность 33
 Радиусы
 — атомные 46
 — — ковалентные 46
 — — металлические 47
 — — эффективные 46
 — ионные 47
 — орбитальные 47
 Радон см. Гелий
 Разрыв связей
 — — гетеролитический 59, 236
 — — гомолитический 59, 236
 Растворимость 118
 — газов 118
 — мера 118
 — твердых веществ 118
 Растворитель 115
 Растворы 115
 — газообразные 115
 — жидкие 115
 — насыщенные 118, 128
 — ненасыщенные 118, 126
 — неэлектролитов 119
 — пересыщенные 118, 128
 — разбавленные 119
 — состав 115
 — массовая доля 115
 — моляльность 116
 — молярная доля 116
 — молярная концентрация вещества 116
 — молярная концентрация вещества эквивалента 117
 — температура кипения 119
 — отвердевания 119
 — электролитов 121
 Реагенты
 — нуклеофильные 237
 — электрофильные 237
 Реакции
 — органические 237
 — химические 6
 Реальгар 317

- Редокс-потенциалы 145
Редкоземельные элементы см. Лантаниды
- Резонансные схемы 65
Реquisite 203
Ренаты 487
Рений см. Марганец
Рениты 487
Решетка кристаллическая 78
— атомная 78
— ионная 78
— междуузлия 81
— металлическая 78
— молекулярная 79
сингония 81
энергия 80
- Рибоза 297, 315
Родий см. Платиновые металлы
Ртуть см. Цинк
Рубидий см. Натрий
Рутенаты 508
Рутений см. Платиновые металлы
Рутил 451
- Самарий см. Лантаниды
Самодиффузия 88
Сассолин 203
Саффорит 490
Сахароза 299, 300
Свинец см. Германий
Свинцовый блеск 344
Селен см. Сера
Селеноводород 353
Селитра
— индийская 317
— чилийская 317
- Семейства
— элементов 43
— осмия 487 и сл.
— рутения 487 и сл.
Сера 344 и сл.
атом
строение 345
характеристики 345
бинарные соединения 352
гидроксиды и их производные 358
применение 364
способы получения 350
физические свойства 348
химические свойства 350
- Серая сурьма 319
Серебро см. Медь
Серебряный блеск см. Аргентит
Серин 308
Сероводород 353
Серый мышьяк 319
Силициды 225
Сильванит 344
Сильвин 173
Сильвинит 173
Сингония 81
Система 89
внутренняя энергия 90
- гетерогенная 102
— гомогенная 102
— закрытая 89
— изолированная 89
— открытая 89
состояние 90
параметры 90
функции 90
- Скандий 422 и сл.
атом
строение 423
характеристики 423
бинарные соединения 426
гидроксиды и их производные 427
применение 429
способы получения 425
физические свойства 424
химические свойства 425
- Скунтерудит 490
Соединения включения 83
Соль(и)
гидролиз 130
— двойные 28
диссоциация 122
— кислые 28, 125
— комплексные 28
— основные 28, 125
— средние 28, 122
— смешанные 28
Сольватация 115
Сополимеризация 261
Состояние(я)
— агрегатные 77
— аморфное 77, 89
— возбужденное 36
— вырожденное 38
— жидкое 88
— конденсированное 77
— кристаллическое 77
— нормальное 36
— равновесия химического, 100, 110
— стандартное 93
- Сперрилит 500
Спирты 277 и сл.
изомерия 277, 278
номенклатура 277, 278
получение 278, 280
применение 282
физические свойства 279, 280
химические свойства 280
- Сподумен 173
Сродство
— к протону 135
— к электрону 48
- Стали 499
Станнаты 226
Станнин 215
Станниты 226
Стекло 89
— кварцевое 228
Степень окисления 59
Стереохимия 60
Стереттит 422
Стехиометрические законы 9 и сл.

- расчеты 9
- Стехиометрия 9
- Стирол 257, 267, 268
- Стибин 324
- Стронцианит 187
- Стронций см. Кальций
- Сульванит 459
- Сульфаны 352
- Сульфаты 360
- Сульфиды 20, 354
- Сульфиты 360
- Сурьма см. Азот
- Сурьмяный блеск см. Антимонит
- Сфалерит см. Цинковая обманка
- Сысеркит 500
- рутенистый 500
- роданистый 500

- Таленит 422
- Таллий см. Алюминий
- Тантал см. Ванадий
- Танталит 459
- Твердые растворы
 - замещения 82
 - внедрения 82
- Текучесть 88
- Теллур см. Сера
- Теллуристый висмут см. Тетрадимит
- Теллуриодород 353
- Температура
 - кипения раствора 119
 - отвердевания раствора 119
- Теория
 - активации Аррениуса 106
 - гибридизации 61
 - зонной проводимости кристаллов 84
 - кислот и оснований 122
 - протонная 134
 - электронная 134
 - координационная 160
 - кристаллического поля 168
 - молекулярных орбиталей 66
 - окислительно-восстановительных реакций 136
 - поля лигандов 169
 - электролитической диссоциации 121
- Теплота образования
 - — стандартная 93
- Тербий см. Лантаниды
- Тетрабораты 213
- Тетрадимид 317
- Тетрафторэтилен 277
- Тетрахлорметан 275, 277
- Тефлон 277
- Технеций см. Марганец
- Тимин 315
- Тиокислоты 25, 362
- Тиосульфат 362
- Тиофен 311, 312
- Титан 450 и сл.
 - атом
 - строение 451
- характеристики 451
- бинарные соединения 455
- гидроксиды и их производные 456
- применение 458
- способы получения 453
- физические свойства 452
- химические свойства 453
- Титанил 456
- Титаномагнетит 451
- Толуидины 301
- Толуол 268, 271, 272
- Торианит 440
- Торит 440
- Торий см. Актиниды
- Тортвейтит 422
- Треонин 306
- Третье начало термодинамики 98
- Тринитротолуол 303
- Триптофан 309
- Трихлорметан 275
- Трихлорэтаны 275
- Тулий см. Актиниды
- Тяжелый шпат 187

- Углеводороды
 - алициклические 247
 - ароматические 266
 - ацетиленовые 262
 - диеновые 258
 - насыщенные алифатические 239
 - непредельные 251
 - предельные 239
 - этиленовые 251
- Углеводы 296
- Углерод см. Германий
- Угол связи 52
- Универсальная газовая постоянная 13
- Уравнение(я)
 - Аррениуса 107
 - де Бройля 34
 - ионно-молекулярные 128
 - кинетические 105
 - Клапейрона — Менделеева 13
 - Нернста 146
 - состояния идеального газа 13
 - термохимические 95
 - Шредингера 35
 - Эйнштейна 5
- Уран см. Актиниды
- Уранаты 450
- Уранил 448
- Уранинит 440
- Урацил 315
- Условия
 - нормальные 12
 - стандартные 93

- Фаза 102
- Фенакит 187
- Фенантрен 269
- Фенилаланин 309
- Фенолы

- номенклатура 283
 получение 283
 применение 284
 физические свойства 282, 283
 химические свойства 284
- Ферми́й см. Актиниды
- Ферраты 497
- Ферриты 496, 499
- Ферровольфрам 471
- Ферромолибден 471
- Феррохром 471
- Флороглюцин 282
- Формалин 287
- Формальдегид 286, 287
- Формула 7
- Формульная масса 8
- Фосфиды 22
- Фосфин 324
- Фосфорит 317
- Франций см. Натрий
- Фруктоза 297
- Фтор см. Галогены
- Фторопатит 317
- Фуллерены 220
- Фуран 311, 312
- — нестехиометрические 10
- — переменного состава 7, 10
- устойчивость 94
- Химия 5, 6
- Хинолин 314
- Хлор см. Галогены
- Хлораты 382
- Хлорбензол 272, 275, 277
- Хлориты 382
- Хлорметан 275
- Хлорофилл 163, 311
- Хлорэтан 274
- Хром 468 и сл.
- атом
- строение 469
- характеристики 469
- бинарные соединения 473
- гидроксиды и их производные 476
- применение 478
- способы получения 471
- физические свойства 470
- химические свойства 471
- Хроматы 477
- Хромит 469
- Хромиты 477
- Халькогениды 19
- Халькозин 396
- Халькопирит 344
- Характеристическая группа 232
- Хелаты 162
- Химическая кинетика 102
- номенклатура 16
- термодинамика 89
- Химические реакции
- — гетерогенные 102
- — гомогенные 102
- молекулярность 105
- направление 99
- — нейтрализация 129, 130
- — необратимые 109, 111, 129
- — обратимые 109, 111, 129
- порядок кинетический 105
- скорость 102
- — сложные 104
- тепловой эффект 91, 92
- — экзотермические 92
- — элементарные 104
- — эндотермические 92
- Химическая связь 51
- — водородная 75
- — ионная 71
- — ковалентная 52
- — — донорно-акцепторная 55
- направленность 55
- неполярная 57
- полярная 58
- насыщаемость 56
- — металлическая 72
- Химические соединения
- диссоциация 121
- — комплексные 160
- Царская водка 339
- Цезий см. Натрий
- Целестин 187
- Целлюлоза см. Клетчатка
- Цериевая группа 435
- Церий см. Лантаниды
- Церит 430
- Церруссит 215
- Циклоалканы
- номенклатура 247, 248
- получение 248, 249
- применение 251
- физические свойства 249
- химические свойства 250, 251
- Циклогексан 249, 267
- Циклогексанон 289
- Циклогептан 249
- Циклопентан 249
- Циклопропан 229, 249
- Цинк 409 и сл.
- атом
- строение 409
- характеристики 410
- бинарные соединения 413
- гидроксиды и их производные 418
- применение 419
- способы получения 411
- физические свойства 410
- химические свойства 412
- Цинкит 409
- Цинковая обманка 344, 409
- Циркон 451
- Цирконий см. Титан
- Цирконил 456
- Цистеин 308
- Цитозин 315

Черный фосфор 319
Чугуны 499

Шеелит 469

Щелочи 24

Эйнштейний см. Актиниды

Эквивалент(ы) 10

— неорганических веществ 10, 11

— электрохимический 159

Эквивалентная(ый) масса 11

— объем 12

Электрический момент диполя 59

Электрод(ы)

— водородный 144

— инертные 144, 157

— растворимые 157

Электродвижущая сила 149

Электролиз 155

Электролиты 121

— амфотерные 125

— малорастворимые 128

— сильные 122

— теория 121

— слабые 122

Электрон(ы) 32

волновая функция 35

Электронная конфигурация 38

— оболочка 35

— плотность 35

Электронное облако 34

Электронный газ 73

— захват 33

— слой 35

Электроотрицательность 51

Электрохимический ряд напряжений
металлов 146

Электрохимия 143

Элемент

— гальванический 149

— концентрационный 153

— химический 6

Энантиомер 235

Энергетический подуровень 36

— уровень 35

Энергия

— активации 107

— внутренняя 90

— ионизации 48

— кристаллической решетки 80

— механическая 90

— полная 90

— тепловая 90

— химической связи 52

— диссоциации 96

— образования 96

Энтальпия 93

— образования стандартная 93

Энтропия 97

— процесса 98

— соединения 98

— — стандартная 98

— — образования 99

— — — стандартная 99

Эрбий см. Лантаниды

Этан 243, 248

Этанол 276, 278, 279

Этиламин 310

Этилацетат 281

Этилбензол 257, 267, 268, 272

Этилен 252, 253, 256, 257

Этиленгликоль 257, 279, 282

Этилендиамин 301

Этиленовые углеводороды см. Алкены

Этиленоксид 257

Эффект

— индуктивный 238

— мезомерный 238

Ядро атомное 32, 33

Ячейка элементарная 81

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Раздел первый. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ	
Глава 1. Основные химические понятия и законы	5
1.1. Предмет химии	5
1.2. Атомно-молекулярное учение	6
1.3. Основные стехиометрические законы химии	9
1.4. Законы газового состояния	12
Глава 2. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ	14
2.1. Общие положения химической номенклатуры	16
2.2. Простые вещества	17
2.3. Сложные вещества	18
Глава 3. Строение атома	32
3.1. Ядро	32
3.2. Электронная оболочка атомов	34
Глава 4. Периодический закон и периодическая система эле- ментов Д. И. Менделеева	41
4.1. Периодический закон Д. И. Менделеева	41
4.2. Структура периодической системы элементов	41
4.3. Периодичность свойств химических элементов	46
Глава 5. Химическая связь и межмолекулярное взаимодей- ствие	51
5.1. Природа химической связи	51
5.2. Ковалентная связь	52
5.3. Ионная связь	71
5.4. Металлическая связь	72
5.5. Межмолекулярное взаимодействие	73
5.6. Водородная связь	75
Глава 6. Строение вещества в конденсированном состоянии	77
6.1. Кристаллическое состояние	77
6.2. Форма кристаллов	81
6.3. Зонная теория проводимости кристаллов	84
6.4. Дефекты в реальных кристаллах	87
6.5. Жидкое состояние	88
6.6. Аморфное состояние	89

Глава 7. Энергетика химических реакций	89
7.1. Внутренняя энергия, энтальпия и тепловой эффект реакции	90
7.2. Стандартные условия и стандартное состояние. Стандартная энтальпия образования	92
7.3. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Энергия связи	95
7.4. Энтропия	97
7.5. Изобарно-изотермический потенциал и направление химических реакций	99
Глава 8. Основы химической кинетики	102
8.1. Понятие скорости химической реакции. Факторы, влияющие на скорость	102
8.2. Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции	104
8.3. Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции	106
8.4. Катализ	108
8.5. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие	109
8.6. Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	114
Глава 9. Растворы	115
9.1. Способы выражения состава растворов	115
9.2. Растворимость	118
9.3. Разбавленные растворы неэлектролитов	119
9.4. Растворы электролитов	121
9.5. Современные представления о природе кислот и оснований	134
Глава 10. Окислительно-восстановительные процессы	136
10.1. Теория окислительно-восстановительных реакций	136
10.2. Электродные потенциалы и электрохимические процессы в растворах	142
10.3. Электролиз	155
Глава 11. Комплексные соединения	160
11.1. Основные положения координационной теории	160
11.2. Классификация комплексных соединений	162
11.3. Номенклатура комплексных соединений	164
11.4. Краткие положения теории координационной связи	167
11.5. Устойчивость комплексных соединений	170

Раздел второй. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ЧАСТЬ I ХИМИЯ s- и p-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 12. Элементы группы IA	173
12.1. Атомные характеристики элементов	175
12.2. Простые вещества	177

12.3. Бинарные соединения	179
12.4. Гидроксиды и их производные	183
12.5. Применение и биологическая роль	184
Глава 13. Элементы группы IIА	187
13.1. Атомные характеристики элементов	189
13.2. Простые вещества	191
13.3. Бинарные соединения	194
13.4. Гидроксиды и их производные	198
13.5. Применение и биологическая роль	200
Глава 14. Элементы группы IIIА	203
14.1. Атомные характеристики элементов	204
14.2. Простые вещества	205
14.3. Бинарные соединения	208
14.4. Гидроксиды и их производные	211
14.5. Применение и биологическая роль	214
Глава 15. Элементы группы IVА	215
15.1. Атомные характеристики элементов	216
15.2. Простые вещества	218
15.3. Бинарные соединения	223
15.4. Гидроксиды и их производные	226
15.5. Применение и биологическая роль	228
Глава 16. Органические соединения	229
16.1. Принципы классификации и номенклатуры органических соединений	229
16.2. Изомерия	234
16.3. Типы органических реакций	235
16.4. Электронные эффекты	239
16.5. Углеводороды	273
16.6. Галогенопроизводные углеводов	277
16.7. Кислородсодержащие органические соединения	
16.8. Азотсодержащие соединения	301
16.9. Гетероциклические соединения	311
Глава 17. Элементы группы VА	317
17.1. Атомные характеристики элементов	318
17.2. Простые вещества	319
17.3. Бинарные соединения	323
17.4. Гидроксиды и их производные	336
17.5. Применение и биологическая роль	343
Глава 18. Элементы группы VIА	344
18.1. Атомные характеристики элементов	346
18.2. Простые вещества	348
18.3. Бинарные соединения	352
18.4. Гидроксиды и их производные	358
18.5. Применение и биологическая роль	365

Глава 19. Элементы группы VIIA	367
19.1. Атомные характеристики элементов	369
19.2. Простые вещества	370
19.3. Бинарные соединения	375
19.4. Гидроксиды и их производные	382
19.5. Применение и биологическая роль	387
Глава 20. Элементы группы VIIIA	389
20.1. Атомные характеристики элементов	390
20.2. Простые вещества	391
20.3. Бинарные соединения	392
20.4. Гидроксиды и их производные	394
20.5. Применение и биологическая роль	395
ЧАСТЬ II. ХИМИЯ d- и f-ЭЛЕМЕНТОВ	
Глава 21. Элементы группы IB	396
21.1. Атомные характеристики элементов	397
21.2. Простые вещества	398
21.3. Бинарные соединения	401
21.4. Гидроксиды и их производные	405
21.5. Применение и биологическая роль	408
Глава 22. Элементы группы IIB	409
22.1. Атомные характеристики элементов	410
22.2. Простые вещества	410
22.3. Бинарные соединения	413
22.4. Гидроксиды и их производные	418
22.5. Применение и биологическая роль	420
Глава 23. Элементы группы IIIB	422
23.1. Атомные характеристики элементов	423
23.2. Простые вещества	424
23.3. Бинарные соединения	426
23.4. Гидроксиды и их производные	428
23.5. Применение и биологическая роль	429
Глава 24. Лантаниды (РЗЭ)	430
24.1. Атомные характеристики элементов	432
24.2. Простые вещества	433
24.3. Бинарные соединения	436
24.4. Гидроксиды и их производные	437
24.5. Применение и биологическая роль	439
Глава 25. Actinides	440
25.1. Атомные характеристики элементов	442
25.2. Простые вещества	444
25.3. Бинарные соединения	447
25.4. Гидроксиды и их производные	448
25.5. Применение и биологическая роль	450

Глава 26. Элементы группы IVB	450
26.1. Атомные характеристики элементов	451
26.2. Простые вещества	452
26.3. Бинарные соединения	455
26.4. Гидроксиды и их производные	456
26.5. Применение и биологическая роль	458
Глава 27. Элементы группы VB	459
27.1. Атомные характеристики элементов	460
27.2. Простые вещества	461
27.3. Бинарные соединения	464
27.4. Гидроксиды и их производные	466
27.5. Применение и биологическая роль	468
Глава 28. Элементы группы VIB	468
28.1. Атомные характеристики элементов	469
28.2. Простые вещества	470
28.3. Бинарные соединения	473
28.4. Гидроксиды и их производные	476
28.5. Применение и биологическая роль	479
Глава 29. Элементы группы VIIB	480
29.1. Атомные характеристики элементов	481
29.2. Простые вещества	482
29.3. Бинарные соединения	485
29.4. Гидроксиды и их производные	487
29.5. Применение и биологическая роль	489
Глава 30. Элементы группы VIIIB	490
30.A. Семейство железа	490
30.A.1. Атомные характеристики элементов	491
30.A.2. Простые вещества	492
30.A.3. Бинарные соединения	494
30.A.4. Гидроксиды и их производные	496
30.A.5. Применение и биологическая роль	498
30.B. Платиновые металлы	500
30.B.1. Атомные характеристики элементов	502
30.B.2. Простые вещества	503
30.B.3. Бинарные соединения	506
30.B.4. Гидроксиды и их производные	507
30.B.5. Применение и биологическая роль	509
Рекомендуемая литература	510
Предметный указатель	511