

Д. А. Князев, С. Н. Смаригин

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

4–е издание

*Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по агрономическим направлениям подготовки
бакалавров и магистров и агрономическим направлениям
подготовки дипломированных специалистов*

Москва ■ Юрайт ■ 2012

Содержание

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
К54

Рецензент:

Шибанов В. С. — доктор технических наук, лауреат Государственной премии, заслуженный деятель науки РФ, профессор.

Князев, Д. А.

К54 Неорганическая химия : учебник для бакалавров / Д. А. Князев, С. Н. Смарицын. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2012. — 592 с. — Серия : Бакалавр. Базовый курс.

ISBN 978-5-9916-1904-2

Учебник состоит из двух частей: «Теоретические основы» и «Химия элементов». В первой части изложены основы общей химии с элементами физико-химических сведений. Во второй части рассмотрены свойства простых веществ и соединений химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, начиная с водорода и щелочных металлов. Материал учебника имеет нетрадиционную структуру, что позволяет создать в сознании студентов необходимую систему химических знаний, ориентированную на их будущую специальность. После каждой главы приведены контрольные вопросы.

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту ВПО третьего поколения.

Для студентов вузов, обучающихся по агрономическим направлениям подготовки бакалавров и магистров и агрономическим направлениям подготовки дипломированных специалистов. Может быть использован студентами других сельскохозяйственных и технологических специальностей.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

Учебное издание

**Князев Дмитрий Анатольевич,
Смарицын Сергей Николаевич**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для бакалавров

Формат 60×90¹/₁₆.

Гарнитура «Newton». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 37. Доп. тираж 1500 экз. Заказ №

ООО «Издательство Юрайт»

140004, Московская обл., г. Люберцы, 1-й Панковский проезд, д. 1.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

ISBN 978-5-9916-1904-2

© Князев Д. А., Смарицын С. Н., 2012
© ООО «Издательство Юрайт», 2012



Данный учебник соответствует государственному образовательному стандарту и действующей учебной программе по неорганической химии для высших сельскохозяйственных учебных заведений по агрономическим специальностям.

Со времени выхода в свет первого издания (1990) учебника были получены новые соединения, само существование которых раньше казалось маловероятным. Изменились технологии синтеза некоторых веществ. Благодаря внедрению новых методов исследования и более совершенных приборов стало возможным с большей точностью определять характеристики веществ, в том числе длины связей и валентные углы. Возросшее понимание важности защиты окружающей среды стало причиной более пристального изучения химии биогенных и токсичных элементов, в том числе их поведения в почвах, растительных и животных организмах, в организме человека. Все эти достижения современной неорганической химии и смежных с ней дисциплин нашли отражение во втором издании учебника.

С учетом новых достижений науки описаны химические свойства соединений таких биогенных макроэлементов, как кислород, сера, углерод. В связи с появлением специальности «Агроэкология» переработана глава «Переходные металлы». Более полно изложены особенности химических свойств опасных токсикантов: кадмия и ртути.

В начале каждой главы перечислены ее ключевые темы, которые должны сориентировать студентов, помочь им выбрать наиболее важный материал. Все главы завершаются контрольными вопросами и упражнениями, при помощи которых студенты могут самостоятельно проверить и оценить уровень усвоения проработанного ими материала.

Авторы выражают глубокую признательность профессорам Е. Е. Минченкову и В. А. Михайлову за полезные замечания, сделанные ими при рецензировании рукописи.

Авторы

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Глава 1

ХИМИЯ И СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО



Предмет и задачи химии в целом, неорганической химии и химической технологии.

Задачи химизации сельскохозяйственного производства.

Классификация средств химизации.

Роль неорганической химии в сельскохозяйственном образовании.

1.1. Химия: наука и технология

Химия — наука, изучающая состав, строение, свойства и превращения простых и сложных веществ.

С точки зрения химика, земной шар — это гигантский химический комбинат, действующий с момента возникновения нашей планеты, а живая клетка — миниатюрное химическое производство необычайной сложности. Весь окружающий нас мир — это мир химических веществ и их превращений. Большинство протекающих в нем процессов имеет химическую природу. К настоящему времени химия в такой степени вошла в жизнь каждого человека, что невозможно назвать область деятельности, где не использовались бы химические процессы или вещества, полученные с их помощью.

Химия — область естествознания. Особенность, выделяющая химию среди других естественных наук, состоит в том, что она, рассматривая вещество и процессы его превращения на уровне атомов и молекул, ограничивается только теми превращениями, которые затрагивают валентные электроны свободных и входящих в соединения атомов.

Химию принято подразделять на неорганическую, органическую, физическую и аналитическую.

Неорганическая химия — это раздел химии, изучающий химические элементы и образуемые ими простые и сложные неорганические вещества.

Границы между разделами химии, а также между химией и другими естественными науками условны. Во всех разделах химии используют общие, специфические для этой области естествознания методы исследования. Вместе с тем химики широко используют достижения физики и математики. Изучаемые биологическими науками фундаментальные процессы жизнедеятельности растительных и животных организмов, такие, как фотосинтез, дыхание, минеральное питание, происходят с участием неорганических веществ.

Теоретические основы неорганической химии объединяют учение о строении атомов и молекул и законы их взаимодействия. Многие из рассматриваемых при этом вопросов тесно связаны с проблемами, решаемыми физикой и физической химией. В то же время разработанные химиками-неорганиками теоретические представления широко используют в таких дисциплинах, как геохимия, биогеохимия, космохимия, радиохимия, биохимия и агрохимия.

Со времени своего зарождения в глубине веков и до наших дней химия была и остается наукой, тесно связанной с практической деятельностью человека. В процессе развития прикладной химии из нее выделилась самостоятельная научная дисциплина — химическая технология.

Химическая технология — наука об экономичных и безопасных для окружающей среды методах и процессах химического изменения состава, внутреннего строения и свойств вещества с целью переработки природного сырья в химические продукты с нужными качествами.

На базе химической технологии существует химическая промышленность и родственные ей области экономики. Происходит все более широкое внедрение достижений химической технологии во все сферы материального производства.

1.2. Химизация сельского хозяйства

Термин *химизация* введен в 1924 г. российским агрохимиком академиком Д. Н. Прянишниковым для обозначения одного из главных направлений научно-технического прогресса по аналогии с уже давно общепризнанным в то время термином *механизация*.

Химизация — это внедрение методов химической технологии и продукции химической промышленности в производство с целью его интенсификации и повышения эффективности.

Химизация любой отрасли материального производства, в том числе и сельского хозяйства, целесообразна потому, что она приводит к резкому повышению производительности труда в результате уменьшения расходов материалов и энергии, снижения капитальных затрат и затрат человеческого труда. Химизация сельского хозяйства включает в себя применение разнообразных химических продуктов: минеральных удобрений, пестицидов и мелиорантов в земледелии, кормовых добавок и ветеринарных препаратов в животноводстве, искусственных субстратов и полимерных пленок в технологиях защищенного грунта, консервантов для сохранения продукции.

Минеральные удобрения — соединения, содержащие необходимые для питания растений химические элементы и используемые для повышения плодородия почвы.

Большинство минеральных удобрений представляет собой неорганические вещества, главным образом соли. Различают *макроудобрения*, которые содержат по крайней мере один из трех главных питательных элементов — азот N, фосфор P или калий K (их называют макроэлементами), и *микроудобрения*, содержащие микроэлементы — бор B, железо Fe, кобальт Co, марганец Mn, медь Cu, молибден Mo и цинк Zn, которые потребляются растениями в небольших количествах, но без них растения не могут нормально развиваться. Химическая промышленность выпускает как *простые удобрения*: азотные, фосфорные, калийные, содержащие один питательный элемент, так и *комплексные удобрения*, которые содержат два или три макроэлемента. Современные интенсивные технологии в земледелии немыслимы без использования минеральных удобрений. При разумном и правильном применении минеральных удобрений не только возрастает урожайность, но и повышается качество сельскохозяйственной продукции. Например, при строгом соблюдении доз и необходимого соотношения питательных элементов, оптимальных сроков внесения и равномерности распределения удобрения по поверхности поля увеличивается содержание белка в зерне, улучшается его аминокислотный состав.

Однако внесение минеральных удобрений — это искусственное вмешательство в экологическую систему, нарушающее ее равновесие. Если такое вмешательство осуществляется с соблюдением норм, сроков и способов применения удобрений, то

агроэкосистемы дают высокие урожаи. При нарушении правил внесения неиспользованные выращиваемыми растениями удобрения вымываются из почвы и загрязняют окружающую среду.

Инициатор химизации сельского хозяйства в нашей стране Д. Н. Прянишников видел обе эти стороны химизации. Он говорил, что применение химических удобрений в сельскохозяйственном производстве равноценно освоению новых материков, но неправильное, неграмотное применение средств химизации означает химическую войну против самих себя.

Для улучшения физических, физико-химических и биологических свойств почв, для повышения их плодородия осуществляют химическую мелиорацию.

Химические мелиоранты — вещества, используемые для проведения мероприятий по коренному улучшению почв с неблагоприятными химическими и физическими свойствами.

Мелиорация обеспечивает повышение плодородия имеющихся угодий и использование земель, бывших ранее непригодными для выращивания сельскохозяйственных культур. Основные способы химической мелиорации почв — это *известкование* и *гипсование*.

Большой ущерб сельскохозяйственному производству наносят сорняки, насекомые, грибковые и вирусные заболевания растений, которые уничтожают, если с ними не бороться, около половины урожая.

Пестициды — химические средства борьбы с сорняками, вредителями и болезнями сельскохозяйственных растений.

В зависимости от назначения пестициды подразделяют на *инсектициды* — средства борьбы с насекомыми, *гербициды* — с сорными растениями, *фунгициды* — с грибами, *бактерициды* — с бактериями, *зооциды* — с нежелательными позвоночными. К пестицидам относятся также *репелленты* и *антифиданты*, отпугивающие насекомых, птиц и грызунов, *гормональные инсектициды* и *хемостерилизаторы*, препятствующие размножению и нормальному развитию сельскохозяйственных вредителей, и *аттрактанты*, привлекающие насекомых в ловушки для последующего их уничтожения. Перед машинной уборкой хлопчатник обрабатывают *дефолиантами*, ускоряющими опадание листьев и раскрытие коробочек. Для предуборочного высушивания надземных частей растений подсолнечника, картофеля, льна и других культур применяют *десиканты*. *Регулято-*

ры роста растений используют для предпосевной обработки семян (с целью интенсификации их прорастания) и для обработки растений в различных фазах вегетации с целью ускорения роста, увеличения биомассы, усиления устойчивости растений к неблагоприятным факторам окружающей среды, повышения урожайности и качества продукции.

Большая часть пестицидов используется в сельском хозяйстве. Однако они находят применение и в быту (средства борьбы с тараканами, муравьями, мухами, для отпугивания комаров), и в здравоохранении (для борьбы с насекомыми — переносчиками таких опасных болезней, как малярия и тиф).

При использовании пестицидов в сельском хозяйстве повышается производительность труда и снижаются потери продукции, однако систематическое применение таких сильнодействующих средств химизации невозможно без строжайшего контроля над их ассортиментом и технологией обработки растений, без специальных мер по предотвращению накопления остатков пестицидов в почвах, попаданием их в природные воды и сельскохозяйственную продукцию.

Химизация затронула также и животноводство. Для обеспечения рационального, биологически полноценного питания сельскохозяйственных животных используют кормовые добавки.

Кормовые добавки — химические или биологические препараты, вводимые в небольших количествах в рационы сельскохозяйственных животных для более полного удовлетворения их потребностей в питательных, минеральных и биологически активных веществах.

К кормовым добавкам относятся производящиеся химической промышленностью синтетические аминокислоты, витамины, минеральные добавки, антибиотики, ферментные и гормональные препараты. Минеральные добавки позволяют нормировать содержание в рационах сельскохозяйственных животных как макроэлементов (кальций, фосфор, натрий, хлор, магний, калий, сера), так и микроэлементов (железо, цинк, медь, иод, марганец, кобальт, молибден, селен, фтор).

При заготовке силоса используют химические консерванты, которые не только подавляют нежелательные биохимические и микробиальные процессы, но и обогащают силос жизненно необходимыми макроэлементами: азотом, фосфором, серой. К их числу относятся аммиак, хлорид аммония, карбонат аммония и гидрокарбонат аммония, ортофосфорная кислота, дигидрофос-

фат натрия, дигидрофосфат и гидрофосфат аммония, серная кислота, сульфат натрия и др.

Несмотря на наметившуюся в постиндустриальных странах с середины 90-х гг. XX в. тенденцию к отказу от агрохимикатов, в качестве альтернативы которым предлагается переход на трансгенные сорта и гибриды, большая часть товаропроизводителей продолжает совершенствовать традиционные системы сельскохозяйственного производства. Отказ от средств химизации сельского хозяйства в настоящее время невозможен как по экономическим, так и по экологическим причинам. Без применения минеральных удобрений, пестицидов и кормовых добавок резко уменьшатся как продуктивность земледелия и животноводства, так и питательная ценность продукции, что неминуемо приведет к падению качества жизни у подавляющего большинства населения Земли. В результате снижения урожайности сельскохозяйственных культур и роста потерь от болезней и вредителей возникнет необходимость в распашке новых земель, в уничтожении среды обитания диких видов растений и животных.

1.3. Влияние химии на биологические и сельскохозяйственные науки

Методы химического эксперимента, в особенности анализа, используются во многих областях науки. Особенно широко химическими методами исследования пользуются биологи и ученые-аграрники.

Широкое использование достижений химии в сельскохозяйственной науке началось в XIX в. Благодаря работам Ж. Буссенго (1836) и Ю. Либиха (1840) были сформированы научные основы *агрохимии* — науки о химических и биохимических процессах в растениях и среде их обитания. В России становление и развитие агрохимии связано с именами таких выдающихся ученых, как А. Н. Энгельгардт, Д. И. Менделеев, П. А. Костычев, К. А. Тимирязев, Д. Н. Прянишников, К. К. Гедройц. Достижения агрохимии внесли существенный вклад в резкое повышение урожайности сельскохозяйственных культур в начале 50-х гг. XX в. — так называемую «зеленую революцию». На основании агрохимических исследований по оценке плодородия почв делаются заключения о необходимости применения минеральных удобрений и проведения химической мелиорации. Новая отрасль агрохимии — *химия пестицидов* — занимается вопросами защиты растений от болезней, вредителей и сорняков, а также применением регуляторов роста растений.

Применение химии в биологии — очень масштабное явление: химия стала краеугольным камнем, который лежит в основе всех наук о жизни. Первой пограничной научной дисциплиной между химией и биологией стала *биохимия*, основы которой были заложены во второй половине XVIII в. Изучая химическими методами вещества, входящие в состав живых организмов, биохимия стала родоначальницей новых химических дисциплин, например бионеорганической и биоорганической химии, молекулярной биологии, энзимологии, генной инженерии. Этот комплекс химических наук о живом веществе образует научную основу промышленной и сельскохозяйственной биотехнологии, медицины и экологии. Неорганическая химия является фундаментом этого комплекса.

Химизация сельского хозяйства и сельскохозяйственных наук приводит к тому, что специалисту, работающему в этой отрасли производства, необходимо владеть знаниями не только в области биологии, но и химии, так как в непосредственной работе ему очень часто приходится сталкиваться с химическими понятиями и закономерностями. При изучении неорганической химии создается научная база для понимания и усвоения последующих дисциплин химического цикла — аналитической, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, агрохимии и почвоведения. Без освоения неорганической химии невозможно также глубокое изучение биологических дисциплин, составляющих основу подготовки специалиста сельского хозяйства. Неорганическая химия составляет неотъемлемую часть и профессионального, и мировоззренческого багажа любого специалиста сельского хозяйства.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Перечислите известные вам химические процессы и вещества, используемые в быту. Как они влияют на образ жизни современного человека?
2. Какую пользу приносят минеральные удобрения и пестициды? При каких условиях они могут становиться экологически опасными веществами?
3. Почему будущим специалистам сельского хозяйства нужно изучать неорганическую химию?

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ



Моль, постоянная Авогадро, молярная масса.
Законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, Авогадро, простых объемных отношений.
Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента.
Закон эквивалентов.

2.1. Основные понятия стехиометрии

Стехиометрия — раздел химии, в котором изучаются количественный состав веществ и соотношения между количествами реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количествами продуктов, образующихся в результате реакции.

Установление количественных соотношений в стехиометрии производится на основе понятия *моль*. В Международной системе единиц (СИ) моль является единицей измерения количества вещества и относится к числу семи основных единиц этой системы. Другие основные единицы СИ: метр — м, килограмм — кг, секунда — с, ампер — А, кельвин — К и кандела — кд.

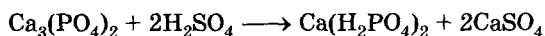
Моль — количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие частицы. Число атомов в 0,012 кг углерода равно $6,022 \cdot 10^{23}$. Такое же число молекул содержится в 1 моль любого вещества с молекулярной структурой. Например, 1 моль молекул водорода содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 . Величина N_A , равная $6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, относится к фундаментальным физическим постоянным и называется *постоянной Авогадро*.

Молярная масса — масса 1 моль вещества.

В соответствии с СИ она измеряется в кг/моль, но для химических расчетов удобнее использовать молярные массы, выраженные в г/моль. Обозначают молярную массу буквой M . Например, молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 0,018$ кг/моль = 18 г/моль.

Стехиометрические коэффициенты — числа, стоящие перед формулами веществ в уравнениях реакций. Они определяют соотношения количеств исходных веществ и продуктов реакции. Например, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции получения простого суперфосфата



свидетельствуют, что для получения 1 моль дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ надо взять 1 моль фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 2 моль серной кислоты H_2SO_4 .

Стехиометрические индексы — это числа, стоящие в химических формулах справа внизу при символах химических элементов. Они характеризуют количественное содержание химических элементов в соединениях. Например, индексы в формуле гидразина N_2H_4 показывают, что в молекуле гидразина на 2 атома азота приходится 4 атома водорода, а в 1 моль молекул гидразина на 2 моль атомов азота приходится 4 моль атомов водорода.

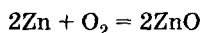
2.2. Законы стехиометрии

Основные законы стехиометрии открыты в конце XVIII — начале XIX в. и послужили базой для превращения химии из описательной науки в науку, использующую математические методы.

Закон сохранения массы открыт М. В. Ломоносовым в 1760 г., однако широкое распространение он получил в результате работ французского химика А. Лавуазье, который сформулировал его в 1789 г.

Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции.

Например, если в реакцию, которая описывается уравнением



вступают 130 г цинка и 32 г кислорода (общая масса 162 г), то масса образовавшегося оксида цинка равна 162 г.

В соответствии с теорией относительности, открытой в 1905 г. А. Эйнштейном, было доказано, что закон сохранения массы не вполне точен. Общая масса веществ в ходе реакции должна изменяться в результате выделения или поглощения энергии согласно уравнению

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

где ΔE — изменение энергии; Δm — соответствующее изменение массы; c — скорость света в вакууме.

Однако в химических реакциях изменения массы вследствие энергетических эффектов неощутимо малы. Поэтому в химии принято считать, что закон сохранения массы выполняется строго.

Закон кратных отношений был установлен Дж. Дальтоном в 1803 г.

Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Действие этого закона можно проиллюстрировать на примере оксидов азота (табл. 2.1).

Закон постоянства состава сформулировал Ж. Пруст в 1808 г.

Каждое химическое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные количества их атомов выражаются целыми числами.

Позднее в связи с разработкой и внедрением методов, позволяющих более точно определять количественный состав соединений, была установлена ограниченность действия законов кратных отношений и постоянства состава. Оказалось, что они справедливы лишь для веществ, состоящих из молекул, и что существуют *нестехиометрические соединения*, в которых отношения количеств атомов различных химических элементов не могут быть точно выражены малыми целыми числами. Стехио-

Таблица 2.1. Отношения масс кислорода в оксидах азота

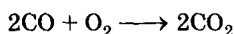
Оксид азота	Масса кислорода, приходящаяся на 1 г азота	Отношение масс кислорода, приходящихся на 1 г азота, к 0,5714 г (той же величине для N_2O)
N_2O	$(1 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 0,5714$	1 : 1
NO	$(1 \cdot 16) : (1 \cdot 14) = 1,1428$	2 : 1
N_2O_3	$(3 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 1,7143$	3 : 1
N_2O_4	$(4 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 2,2857$	4 : 1
N_2O_5	$(5 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 2,8571$	5 : 1

метрические индексы в формулах таких соединений могут быть нецелочисленными. Например, состав оксида железа(II) может быть изображен формулами $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ или $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$. Такая запись обозначает, что в кристаллах оксида железа(II) на 1 моль оксид-ионов приходится не 1 моль катионов Fe^{2+} , а меньшее их количество, например 0,95 или 0,89 моль. Более того, состав нестехиометрических соединений зависит от способа их получения и может непрерывно изменяться в некотором диапазоне, который называют областью гомогенности. Поэтому общая формула оксида железа может быть записана как Fe_{1-x}O . Нестехиометрия наиболее характерна для немолекулярных кристаллических соединений, например оксидов и сульфидов переходных металлов. Она обусловлена тем, что реальная кристаллическая решетка имеет дефекты. В частности, часть узлов кристаллической решетки оксида железа(II), в которых должны находиться катионы Fe^{2+} , вакантна. Электронейтральность кристалла Fe_{1-x}O обеспечивается благодаря переходу части катионов железа из степени окисления +2 в +3. Из природных соединений к нестехиометрическим соединениям относятся, например, такие распространенные минералы, как полевые шпаты и шпинели.

Закон простых объемных отношений был открыт в 1808 г. Ж. Л. Гей-Люссаком.

При постоянном давлении и температуре объемы реагирующих между собой газов, а также объемы газообразных продуктов реакции относятся как небольшие целые числа.

Например, в реакции



отношение объемов равно

$$V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2.$$

Закон Авогадро открыт в 1811 г. А. Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых температурах и давлении содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует:

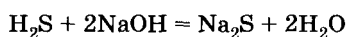
- при нормальных условиях (давлении 101,3 кПа = 1 атм и температуре 273,15 К = 0 °С) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л;
- плотности двух газов при одних и тех же давлении и температуре прямо пропорциональны их молярным массам.

Закон эквивалентов был сформулирован У. Волластоном в 1807 г. Он базируется на понятии *химический эквивалент*.

Химический эквивалент — это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.

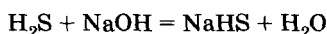
Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции, называют *фактором эквивалентности*. Это безразмерная величина, обозначаемая $f_{\text{экв}}$. Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов данной реакции.

Например, в кислотно-основной реакции между сероводородной кислотой и гидроксидом натрия, взятом в избытке,



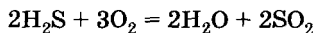
участвуют оба катиона водорода каждой молекулы H_2S . В этом случае одному катиону H^+ эквивалентна условная частица — $1/2$ молекулы H_2S , а $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/2$.

Если же сероводородная кислота и гидроксид натрия взяты в таких соотношениях, что в результате реакции образуется гидросульфид натрия



то в каждой молекуле H_2S замещается только один катион водорода. В этом случае одному катиону H^+ эквивалентна реальная частица — молекула H_2S и $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1$.

В окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода



степень окисления серы меняется с -2 до $+4$, молекула H_2S теряет шесть электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/6$ молекулы H_2S , $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6$.

Из рассмотренных примеров следует:

- эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Поэтому, рассчитывая эквивалент и фактор эквивалентности, обязательно нужно указывать, о какой реакции идет речь;
- фактор эквивалентности может быть равен единице или быть меньше единицы.

Количество эквивалента измеряется в молях, как и любое количество вещества.

Молярная масса эквивалента — масса 1 моль эквивалента.

Она равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Например, молярная масса сероводорода в кислотно-основной реакции с избытком гидроксида натрия вычисляется следующим образом:

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 1/2 \cdot 34,06 = 17,03 \text{ г/моль},$$

а в реакции горения сероводорода она равна:

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = 1/6 \cdot 34,06 = 5,68 \text{ г/моль}.$$

Используя определение молярной массы эквивалента, можно сформулировать закон эквивалентов.

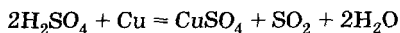
Массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы их эквивалентов.

Законы стехиометрии взаимосвязаны с атомно-молекулярным учением и образуют основу химии как фундаментальной науки. Стехиометрические расчеты повседневно применяются химиками и специалистами родственных областей знания.

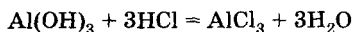


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Вычислите молярные массы следующих веществ: гидроксида натрия, фосфата кальция, гидразина.
2. Проиллюстрируйте справедливость закона кратных отношений на следующих примерах: а) оксиды серы SO_2 и SO_3 ; б) оксиды углерода CO и CO_2 .
3. Вычислите массу 1 л кислорода при нормальных условиях.
4. Чему равна молярная масса эквивалента серной кислоты в реакции получения простого суперфосфата, которая приведена в этой главе?
5. Вычислите молярную массу эквивалента H_2SO_4 в реакции



6. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакции



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Понятие о скорости химической реакции. Истинная (мгновенная) скорость реакции.

Основные факторы, влияющие на скорость реакции.

Химическая реакция как последовательность элементарных стадий.

Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции. Константа скорости реакции.

Зависимость скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Представление об энергии активации, энергетическом барьере и активированном комплексе.

Катализ и ферменты.

Значение химической кинетики в химии, биологии и сельском хозяйстве.

3.1. Скорость химической реакции

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

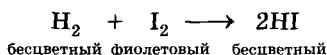
Химическая кинетика подробно изучается в курсе физической химии. В этой главе рассматриваются только те представления и понятия, без которых нельзя правильно понять главы «Химическое равновесие», «Энергетика химических реакций», а также многие свойства химических элементов и их соединений.

Все химические реакции, подобно физическим, биологическим, геологическим и любым другим природным процессам, протекают во времени. Химическая кинетика изучает и очень быстрые, такие, как взрывы, и очень медленные реакции, такие, как геохимическое формирование земных пород. Это возможно потому, что все химические реакции подчиняются общим законам.

Реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. *Гомогенные реакции* протекают равномерно во всем объеме жидкого раствора или газовой смеси. *Гетерогенные реакции* осуществляются на поверхности твердого вещества, взаимодействующего с жидкостью или газом, или на поверхности жидкости, реагирующей с газом.

Чтобы понять, что такое скорость химической реакции, рассмотрим, например, газовую смесь, состоящую из равных объ-

емов водорода и паров иода, помещенную при температуре 723,15 К (450 °С) и давлении 101,3 кПа в герметично закрытый сосуд. Пары иода окрашивают смесь в фиолетовый цвет. Наблюдая за этой смесью, можно заметить ослабление фиолетовой окраски, что свидетельствует о протекании гомогенной реакции:



Интенсивность окраски смеси тем меньше, чем меньше содержащееся в ней количество иода. Следовательно, о скорости реакции можно судить по изменению количества вещества реагента или продукта реакции.

Скорость химической реакции — это количество вещества реагента, вступившего в реакцию за единицу времени, или количество вещества продукта, образовавшегося за единицу времени, в единице объема при гомогенной реакции или на единице поверхности при гетерогенной реакции.

Отношение количества вещества (моль) к единице объема (л) — это не что иное, как молярная концентрация вещества, поэтому скорость гомогенной реакции обычно характеризуют изменением концентрации вещества-реагента или вещества-продукта за единицу времени при постоянном объеме системы. Установив зависимость интенсивности окраски от концентрации иода, можно проследить за изменением его концентрации во времени (рис. 3.1). Зная концентрации иода $c_1(\text{I}_2)$ в момент времени t_1 и $c_2(\text{I}_2)$ в момент времени t_2 , можно найти среднее значение ско-

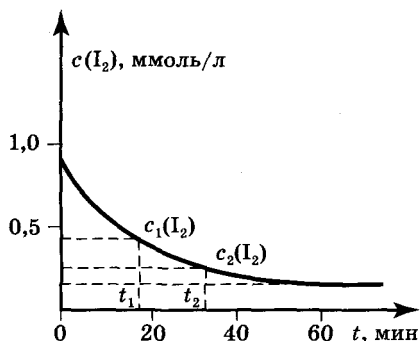


Рис. 3.1. Изменение концентрации реагента $c(\text{I}_2)$ в зависимости от времени t реакции

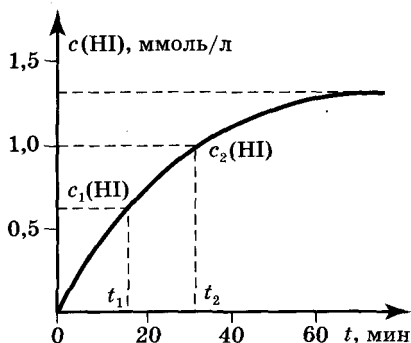


Рис. 3.2. Изменение концентрации продукта реакции $c(\text{HI})$ в зависимости от времени реакции t

рости реакции \bar{v} по одному из реагентов, иоду, за отрезок времени $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\bar{v}(\text{I}_2) = -\frac{c_2(\text{I}_2) - c_1(\text{I}_2)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t}. \quad (3.1)$$

Так как по мере протекания реакции концентрации реагентов убывают, т. е. $c_2(\text{I}_2)$ меньше, чем $c_1(\text{I}_2)$ (см. рис. 3.1), то их разность $\Delta c(\text{I}_2)$ — отрицательная величина. Поэтому отношение $\Delta c(\text{I}_2)/\Delta t$ также оказывается отрицательной величиной (Δt — величина всегда положительная). Чтобы средняя скорость реакции по реагенту имела положительное значение, это отношение в уравнении (3.1) взято со знаком минус.

Если существует возможность следить за изменением концентрации продукта реакции — иодоводорода (рис. 3.2), то среднюю скорость можно вычислить следующим образом:

$$\bar{v}(\text{HI}) = \frac{c_2(\text{HI}) - c_1(\text{HI})}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t}, \quad (3.2)$$

где $c_1(\text{HI})$ и $c_2(\text{HI})$ — концентрации продукта реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

Из рис. 3.1 и 3.2 видно, что в начале реакции концентрации веществ изменяются быстро, затем эти изменения замедляются и, наконец, прекращаются совсем. (Неполное превращение иода и водорода в иодоводород и установление постоянных концентраций всех компонентов реакционной смеси объясняются достижением химического равновесия, которое будет рассмотрено в гл. 4.) Следовательно, среднее значение скорости зависит от того, в какой части кривой выбран промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ и насколько он велик. Чем меньше Δt , тем меньше различие между средней скоростью и истинным (мгновенным) значением скорости в данный момент времени. Мгновенное значение скорости v может быть вычислено как предел, к которому стремится средняя скорость при $\Delta t \rightarrow 0$, т. е. как первая производная от концентрации по времени. Истинная скорость по реагенту (иоду):

$$v(\text{I}_2) = \lim \left[-\frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t} \right]_{\text{при } \Delta t \rightarrow 0} = -\frac{dc(\text{I}_2)}{dt}, \quad (3.3)$$

истинная скорость по продукту реакции (иодоводороду):

$$v(\text{HI}) = \lim \left[\frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t} \right]_{\text{при } \Delta t \rightarrow 0} = \frac{dc(\text{HI})}{dt}. \quad (3.4)$$

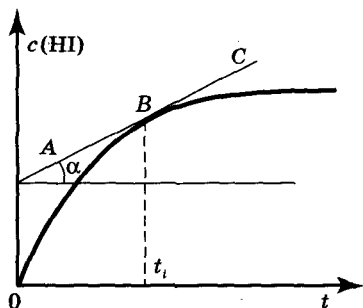


Рис. 3.3. Графическое определение мгновенной скорости реакции:

t_i — момент времени, для которого определяется мгновенная скорость реакции; B — точка на кривой зависимости концентрации продукта от времени t ; AC — касательная к кривой в точке B

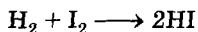
очень обширная область физической химии и химической физики. Они не могут быть рассмотрены в этом учебнике. Зависимость скорости химической реакции от концентраций реагентов, температуры и наличия катализатора рассматривается в последующих разделах этой главы.

3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных стадий, которые называют *элементарными стадиями*.

Механизмом химической реакции называют полную последовательность всех ее элементарных стадий.

Например, уравнение реакции синтеза иодоводорода



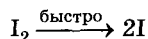
отражает лишь стехиометрию реакции, но не ее механизм. Экспериментальными исследованиями доказано, что она протекает

Графически истинную скорость можно определить как тангенс угла наклона α касательной к кривой, изображающей зависимость концентрации от времени, при данном времени t_i (рис. 3.3).

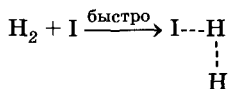
Главные факторы, определяющие скорость реакций, — это природа реагентов, наличие катализаторов, концентрации реагентов, температура.

Очень важным фактором является химическая природа реагентов. Именно из-за химического разнообразия веществ одни реакции идут медленно, а другие — очень быстро. Зависимости скоростей от природы реагентов — это специальная,

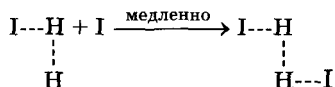
ет в четыре стадии. Из них первая — это быстрая стадия диссоциации молекулы иода на свободные атомы:



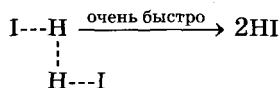
Вторая стадия — взаимодействие молекулы водорода с атомом иода — также является быстрой. На этой стадии образуется промежуточное соединение H_2I :



Третья, медленная стадия проходит с образованием активированного комплекса



Активированный комплекс — неустойчивое соединение нескольких частиц (молекул, атомов), которое возникает в какой-либо элементарной стадии в результате столкновения и взаимодействия этих частиц. (Менее прочные, чем в обычных стабильных молекулах, химические связи в активированном комплексе обозначены не сплошной чертой, а штрихами.) Четвертая стадия — распад неустойчивого активированного комплекса приводит к образованию продуктов данной элементарной стадии:

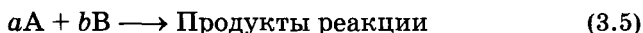


Чаще всего в элементарной стадии принимают участие две частицы (молекулы, атомы, ионы, радикалы), возможны стадии, состоящие в превращении одной частицы (например, распад или переход из одной изомерной формы в другую). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому элементарные стадии с участием трех частиц редки, а с участием четырех и более частиц не известны.

Для любой элементарной стадии справедлив закон действующих масс, установленный в 1864—1867 гг. К. Гульдбергом и П. Вааге.

Скорость элементарной стадии химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии.

Для элементарной стадии, где реагентами являются произвольные вещества А и В и которая описывается химическим уравнением со стехиометрическими коэффициентами a и b

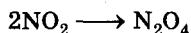


закон действующих масс можно описать следующим образом:

$$v = kc^a(A)c^b(B). \quad (3.6)$$

Коэффициент пропорциональности k называют константой скорости химической реакции. *Константа скорости* численно равна скорости реакции, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л, и зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

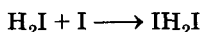
Очень редки простые одностадийные реакции, механизм которых описывается их стехиометрическим уравнением. Для расчета скорости таких реакций можно использовать уравнение закона действующих масс, в которое входят стехиометрические коэффициенты реакции. Например, скорость одностадийной реакции



может быть рассчитана по уравнению

$$v = kc^2(\text{NO}_2). \quad (3.7)$$

Большинство химических реакций протекает в несколько элементарных стадий. Если одна из стадий протекает намного медленнее, чем другие, то она будет *лимитирующей*, определяющей скорость всей реакции в целом. В этом случае скорость суммарной реакции будет описываться уравнением закона действующих масс для лимитирующей стадии. Для реакции образования иодоводорода лимитирующей является медленная третья стадия



Для нее закон действующих масс записывается так:

$$v = kc(\text{H}_2\text{I})c(\text{I}). \quad (3.8)$$

3.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции с ростом температуры всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры достаточно точным является *правило Вант-Гоффа*.

Повышение температуры на каждые 10° увеличивает скорость реакции в 2—4 раза:

$$\frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{10}, \quad (3.9)$$

где v_T — скорость реакции при исходной температуре T ; k_T — константа скорости реакции при исходной температуре T ; $v_{T+\Delta T}$ — скорость реакции при повышенной температуре $T + \Delta T$; $k_{T+\Delta T}$ — константа скорости реакции при повышенной температуре $T + \Delta T$; γ — температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значения от 2 до 4.

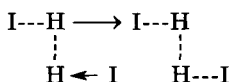
В широком интервале температур применимо уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.10)$$

где k — константа скорости реакции; A и E — постоянные, e — основание натурального логарифма; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Уравнение Аррениуса позволяет вычислить константу скорости реальных газовых реакций. Чтобы произошло взаимодействие частиц (молекул, атомов, радикалов), они должны столкнуться. За 1 с каждая молекула газа испытывает при нормальных условиях десятки миллионов столкновений. Казалось бы, все реакции в газах должны происходить мгновенно. На самом деле это не так, скорость реальных реакций в 10^{10} — 10^{29} раз меньше той, которую они должны были бы иметь, если бы все столкновения частиц приводили к их химическому взаимодействию.

Для химического взаимодействия необходимо не любое столкновение, а только геометрически удачное. Множитель A в уравнении Аррениуса характеризует число столкновений, в которых молекулы имеют нужную для взаимодействия взаимную ориентацию. Что такое геометрически удачное столкновение, можно представить себе, если рассмотреть еще раз третью стадию реакции синтеза иодоводорода (см. раздел 3.2). Удар свободного атома иода по тому атому водорода частицы H_2I , который не связан с атомом иода, геометрически удачен. В результате него образуется активированный комплекс:



Удары атома иода по другим атомам частицы H_2I не приводят к образованию активированного комплекса. Если происходит

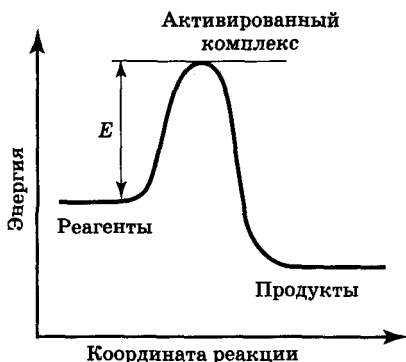


Рис. 3.4. Энергетическая диаграмма протекания реакции с образованием активированного комплекса

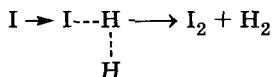
достаточно велика. Чтобы столкнувшиеся молекулы могли образовывать активированный комплекс, кинетическая энергия столкновения должна равняться энергии активации или превышать ее.

Энергия активации — минимальная энергия реагентов, достаточная для того, чтобы они вступили в химическую реакцию.

Активированный комплекс представляет собой неустойчивое образование с максимальной потенциальной энергией, в котором ослаблены и удлинены химические связи, разрываемые в ходе данной реакции. Ослабление и удлинение связей требует затраты энергии. Эти затраты покрываются за счет кинетической энергии столкновения молекул реагентов, которая превращается в потенциальную энергию растяжения связей в активированном комплексе. Ход реакции можно иллюстрировать энергетической схемой, которую часто называют диаграммой преодоления энергетического барьера (рис. 3.4). Высота этого барьера E — энергия активации. Множитель $e^{-\frac{E}{RT}}$ в уравнении Аррениуса равен доле столкновений, энергия которых при данной температуре превышает энергию активации.

Итак, для осуществления химического превращения молекулы должны столкнуться, имея нужную ориентацию и обладая достаточной кинетической энергией.

столкновение свободного атома иода и атома иода, входящего в состав частицы H_2I , то последняя разрушается:



Однако не все геометрически удачные столкновения приводят к химическому взаимодействию столкнувшихся частиц. Даже при благоприятной взаимной ориентации они испытывают химическое превращение только в том случае, если кинетическая энергия столкнове-

3.4. Катализ

Катализ играет огромную роль в биохимии и химическом производстве.

Катализ — это изменение скорости химических реакций под воздействием веществ, количество и природа которых после завершения реакции остаются такими же, как и до реакции.

Катализатор — нерасходуемый реагент, увеличивающий скорость реакции. В отличие от катализаторов *ингибиторы* — вещества, препятствующие протеканию реакции, они расходуются в ходе реакции. Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. При гомогенном катализе катализатор вместе с реагентами образует раствор. Гетерогенный катализ происходит на поверхности твердого катализатора, а реагирующие вещества входят в состав газовой смеси или жидкого раствора.

Любые каталитические реакции обладают общими для них особенностями.

- Катализатор не оказывает влияния на глубину протекания реакции, т. е. на ее равновесие и константу равновесия (см. гл. 4). Он лишь ускоряет реакцию.

- Катализаторы по своему действию селективны, т. е. избирательны. Они ускоряют только одну или две-три из большого числа возможных реакций. Например, из этилового спирта можно получить следующие продукты: уксусный альдегид, этилуксусный эфир, бутадиев, ацетон, ацетилен, но каждая из реакций превращения этилового спирта проходит только в присутствии «своего» специфического катализатора.

- Ускоряющая роль катализатора объясняется тем, что активированный комплекс, образованный с участием катализатора, имеет более низкую энергию активации, чем активированный комплекс, возникающий в отсутствие катализатора (рис. 3.5).

- Скорость реакции в присутствии катализатора про-

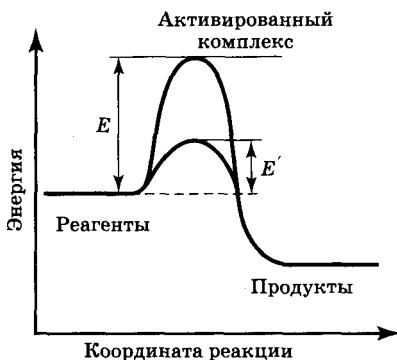


Рис. 3.5. Изменение энергии активации в присутствии катализатора: E — энергия активации без катализатора; E' — энергия активации в присутствии катализатора

порциональна концентрации (гомогенный катализ) или поверхности (гетерогенный катализ) катализатора.

Почти все биохимические реакции в клетках животных и растений проходят с участием ферментов.

Ферменты — белки, которые катализируют химические реакции в биологических системах.

Другое название ферментов — *энзимы*. В природе известны десятки тысяч ферментов. Строение многих из них сходно для растительных и животных клеток, для высших и простейших организмов. От прочих катализаторов они отличаются весьма сложным молекулярным строением, эффективностью, специфичностью и чувствительностью к внешним условиям.

Молекула фермента обычно представляет собой клубок из больших белковых цепей — *глобулу*. На поверхности глобулы или в особом углублении располагается сравнительно небольшой по размерам участок — *активный центр*, который выполняет две функции: распознавание и катализ. Распознавание *субстрата* — вещества, на которое способен воздействовать данный фермент, — осуществляется за счет точного соответствия между формами и размерами молекулы субстрата и активного центра, как у ключа в замке. Благодаря такому соответствию многие ферменты проявляют высокую *специфичность* — способность катализировать превращение только одного вещества. Подошедшая из раствора к глобуле фермента молекула субстрата связывается и ориентируется ферментом таким образом, чтобы активный центр мог осуществлять превращение субстрата. *Эффективность*, т. е. большая ускоряющая способность фермента объясняется тем, что фермент и субстрат образуют активированный комплекс с небольшой энергией активации. Благодаря этому скорости ферментативных реакций в 10^9 — 10^{12} раз

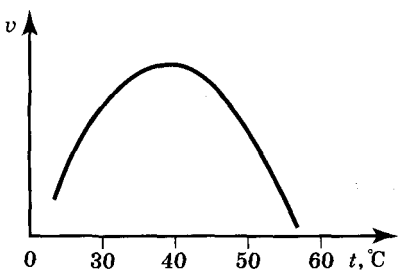


Рис. 3.6. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры

выше, чем у обычных, неферментативных превращений. Часто для осуществления каталитического действия активного центра бывают необходимы *коферменты* — небольшие небелковые молекулы или катионы металлов калия, магния, марганца, меди, железа и никеля. Коферменты входят в состав образующегося в активном центре активированного комплекса с субстратом.

Действие ферментов в существенной степени зависит от состава раствора, в том числе от кислотности среды. Для каждого фермента существует оптимальная температура, при которой он в наибольшей степени проявляет свою каталитическую активность (рис. 3.6). Вплоть до достижения этой температуры скорости ферментативных реакций возрастают в соответствии с уравнением Аррениуса. Причем числовое значение температурного коэффициента γ для таких реакций может быть значительно большим, чем предсказываемое правилом Вант-Гоффа. Для большинства ферментов оптимальная температура находится в пределах от 40 до 50 °С. При более высоких температурах ферменты теряют свою активность, вследствие тепловой денатурации их белковая часть свертывается подобно тому, как свертывается при варке белок куриного яйца.

3.5. Значение химической кинетики

Использование законов химической кинетики позволяет управлять скоростями реакций и повышать производительность химических аппаратов. Например, каталитические процессы составляют основу производства азотных удобрений, высокооктанового топлива для двигателей внутреннего сгорания, пестицидов, огромного числа других химических продуктов сельскохозяйственного и иного назначения. Более 80% химических реакций в химической промышленности проводят с использованием катализаторов.

Химическая кинетика объясняет механизмы огромного множества химических реакций, происходящих в живой клетке. Без согласования скоростей различных контролируемых ферментами биохимических реакций невозможна нормальная жизнедеятельность любой клетки. Поэтому методы генной инженерной и молекулярной биологии — это прежде всего методы управления скоростями биохимических реакций.

Некоторые кинетические закономерности проявляются в сельском хозяйстве. Например, ускорение роста растений с повышением температуры связано с тем, что с увеличением температуры возрастают скорости почти всех реакций. Разные культуры быстро развиваются при неодинаковых оптимальных температурах. В этом проявляется «настроенность» ферментативных систем растений на определенные температуры. Сельскохозяйственные продукты хранят при пониженных температурах, так как охлаждение замедляет нежелательные ферментативные процессы. Многие вещества, применяемые для протравливания семян или для консервирования, резко снижа-

ют жизнедеятельность микроорганизмов или совсем убивают их, выводя из строя их ферменты. Точно так же, вводя ингибиторы, можно воспрепятствовать действию микроорганизмов почвы, превращающих азотные удобрения в газообразный азот.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. При измерении концентрации иодоводорода в реакционной смеси получены следующие результаты:

Время от начала реакции, с	0	10	20	30	40	50
Концентрация иодоводорода, моль/л	0	0,2	0,35	0,45	0,53	0,58

- Вычислите средние скорости реакции за каждый отрезок времени в 10 с. Сравните их со средней скоростью реакции за 50 с. Как меняется информативная ценность средней скорости при уменьшении Δt ? В каких единицах измеряется скорость реакции?
2. Составьте уравнения зависимости скорости реакции от концентраций взаимодействующих частиц для первой и второй стадий реакции синтеза иодоводорода.
 3. Изменится ли значение константы скорости реакции: а) при изменении концентрации реагентов; б) при изменении температуры; в) при замене одного катализатора другим?
 4. Во сколько раз увеличится скорость фиксации молекулярного азота микроорганизмами *Azotobacter*, осуществляемой в результате действия фермента нитрогеназы, при повышении температуры от 22 до 30 °С, если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2$?
 5. Используя ваши знания по химической кинетике, предложите наилучшие условия для хранения сельскохозяйственной продукции.
 6. Почему пищевые продукты хранят в холодильниках при температурах, близких к 0 °С (273,15 К)?
 7. Почему периоды активной вегетации растений совпадают с периодами повышенных температур?
 8. Пользуясь зависимостью скорости ферментативной реакции от температуры, изображенной на рис. 3.6, объясните, почему нормальная температура человеческого тела составляет 36,6 °С.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



Химическое равновесие как конечный результат самопроизвольного протекания обратимой реакции.

Динамический характер химического равновесия: химическое равновесие как следствие равенства скоростей прямой и обратной реакции.

Признаки истинного равновесия.

Взаимосвязь равновесных концентраций: закон действующих масс.

Принцип Ле Шателье.

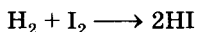
Роль химических равновесий в природе.

Представления о квазиравновесии и метастабильном состоянии.

4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия

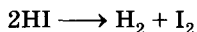
Системы*, в которых протекают химические реакции, могут достигать специфического конечного состояния — химического равновесия. Для уяснения смысла понятия *химическое равновесие* рассмотрим результаты двух экспериментов.

В первом эксперименте, как и в разделе 3.1, в герметично закрытый сосуд помещены равные объемы газообразного водорода и паров иода при температуре 723,15 К (450 °С) и давлении 101,3 кПа. По истечении некоторого времени взаимодействие H_2 и I_2 , описываемое уравнением



как будто прекратилось, так как концентрации этих веществ установились на уровне 0,184 ммоль/л, а концентрация HI стала равной 1,31 ммоль/л (см. рис. 3.1 и 3.2).

Во втором эксперименте в герметично закрытый сосуд был помещен только иодоводород при тех же, что и в первом эксперименте, температуре и давлении. В этом случае происходит реакция, обратная той, что происходит в первом эксперименте:



* Система — это материальный объект, обособленный от окружающей среды физическими или воображаемыми границами. Смесь газообразного водорода и паров иода, помещенная в герметично закрытый сосуд, представляет собой систему, отделенную от окружающей среды физическими границами — стенками сосуда.

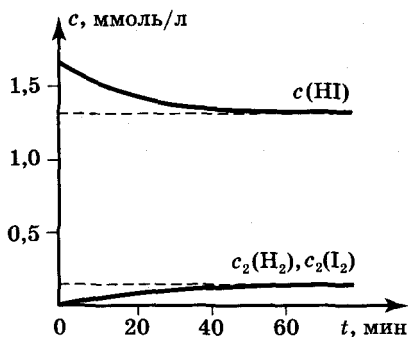


Рис. 4.1. Установление равновесия в системе, состоящей из чистого иодоводорода

ют меняться и остаются постоянными во времени, если не изменяются внешние условия. *Установление постоянных концентраций — один из важнейших, но недостаточный признак истинного химического равновесия.*

Концентрации компонентов не изменяются во времени не только при установлении истинного химического равновесия, но и в метастабильном состоянии (кажущееся равновесие), а также при стационарном состоянии. *Метастабильное состояние обусловлено существованием высоких энергетических барьеров, для преодоления которых внутри системы не хватает энергии (подробнее см. раздел 4.3). Стационарное состояние поддерживается в открытой системе* в результате поступления в нее из окружающей среды потоков вещества и энергии.*

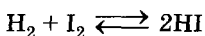
Чтобы сформулировать признаки, отличающие истинное химическое равновесие, рассмотрим, как возникает состояние истинного химического равновесия, и определим его важнейшую количественную характеристику — константу равновесия. Химическое равновесие может устанавливаться только в тех системах, где происходят *обратимые реакции*. Реакция является обратимой, если в системе одновременно с взаимодействием реагентов, приводящим к образованию продуктов (прямая реакция), происходит превращение продуктов обратно в реагенты

* Система называется закрытой, если она обменивается со своим окружением энергией, но ее границы непроницаемы для вещества. В описанных экспериментах рассматриваются закрытые системы. Открытые системы обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Открытыми системами, например, являются живые организмы и экосистемы.

По истечении определенного времени и в этом эксперименте прекратилось изменение концентраций всех трех веществ и установились те же концентрации, что и в первом эксперименте (рис. 4.1).

В обоих экспериментах в смеси газов установилось *химическое равновесие*, внешние (макроскопические) проявления которого заключаются в том, что концентрации веществ, образующих данную химическую систему, перестают

(обратная реакция). Например, в первом эксперименте прямой реакцией является превращение водорода и иода в иодоводород, но как только появляются первые молекулы HI, начинает протекать обратная реакция — разложение иодоводорода. При записи уравнений обратимых химических реакций вместо знаков равенства или стрелки используют знак \rightleftharpoons . Например, обратимую реакцию, протекающую в смеси водорода, иода и иодоводорода, можно изобразить уравнением



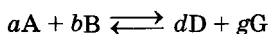
Следует отметить, что *установление равновесия не означает действительного прекращения протекания реакций*. В рассмотренных экспериментах концентрации водорода и иода остаются в состоянии равновесия постоянными не потому, что молекулы H_2 и I_2 перестают реагировать друг с другом, образуя HI, а потому, что число молекул H_2 и I_2 , расходующихся за какой-то промежуток времени, точно равно числу молекул H_2 и I_2 , появляющихся в реакционной смеси в результате разложения иодоводорода. Концентрация иодоводорода, в свою очередь, не меняется не потому, что прекращается образование и разложение молекул HI, а потому, что в единицу времени разлагается и образуется равное число этих молекул. Из сказанного можно сделать вывод, что *истинное химическое равновесие имеет динамический характер*, и дать определение химического равновесия.

Истинным химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Неизменные при данных температуре и давлении концентрации компонентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*. Обычно равновесные концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки, например, равновесные концентрации иода, водорода и иодоводорода можно записать так: $[\text{I}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{HI}]$. Связь между равновесными концентрациями всех реагентов и продуктов реакции выражает *закон действующих масс*.

Отношение произведений концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций реагентов, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной.

Эта постоянная называется *константой равновесия*. Для обратимой химической реакции, которую в общем виде можно изобразить уравнением

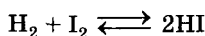


закон действующих масс можно математически описать следующим образом:

$$K = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b}, \quad (4.1)$$

где K — константа равновесия; $[D]$, $[G]$ — равновесные концентрации продуктов реакции; d , g — их стехиометрические коэффициенты; $[A]$, $[B]$ — равновесные концентрации реагентов; a , b — их стехиометрические коэффициенты.

Например, для обратимой реакции



константу равновесия можно рассчитать по уравнению

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Подставив числовые значения равновесных концентраций, установившихся в экспериментах, получим

$$K = \frac{(1,31 \cdot 10^{-3})^2}{(1,84 \cdot 10^{-4})(1,84 \cdot 10^{-4})} = 50,7.$$

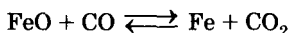
В числителе константы равновесия записывают концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — концентрации реагентов. В ходе реакции концентрации реагентов уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются. Следовательно, чем полнее происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, тем больше числовое значение константы равновесия.

Содержание газов часто характеризуют парциальными давлениями. *Парциальное давление* — это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем. Константы равновесия для реакции с участием газообразных веществ можно рассчитывать как через молярные концентрации газов, так и через парциальные давления. Константы равновесия, рассчитанные через молярные концентрации K_c и через парциальные давления K_p , могут различаться.

Равновесные концентрации всех компонентов системы присутствуют в выражении для константы равновесия только в том случае, если равновесная система является гомогенной (на-

пример, состоит только из газов). Если же речь идет о гетерогенной системе, компонентами которой являются газообразные и твердые или газообразные и жидкие вещества, то концентрации твердых и жидких веществ в уравнение для расчета K не входят.

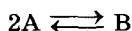
Например, константа равновесия для системы



равна отношению парциальных давлений газообразных оксидов углерода(IV) и (II):

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})}.$$

Проиллюстрировать динамический характер химического равновесия можно на следующем примере. Пусть одностадийная обратимая реакция описывается уравнением



Согласно закону действующих масс, скорость прямой реакции равна:

$$\vec{v} = \vec{k}c^2(\text{A}), \quad (4.2)$$

а скорость обратной реакции составляет:

$$\bar{v} = \bar{k}c(\text{B}), \quad (4.3)$$

где \vec{k} и \bar{k} — константы скорости прямой и обратной реакций.

Если исходная система состоит только из вещества А, то скорость прямой реакции в начальный момент максимальна, а по мере превращения вещества А в вещество В уменьшается (рис. 4.2). Наоборот, скорость обратной реакции в начальный момент равняется нулю, так как исходная смесь не содержит вещества В. При возрастании концентрации вещества В в соответствии с уравнением (4.3) растет и скорость обратной реакции. Обе скорости изменяются до тех пор, пока не станут равными, т. е. до наступления равновесия. В состоянии равновесия:

$$\vec{v} = \bar{v} \quad (4.4)$$

или, что то же самое,

$$\vec{k}[\text{A}]^2 = \bar{k}[\text{B}]. \quad (4.5)$$

Так как речь идет о состоянии равновесия, вместо $c(\text{A})$ и $c(\text{B})$ концентрации обозначены через $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$.

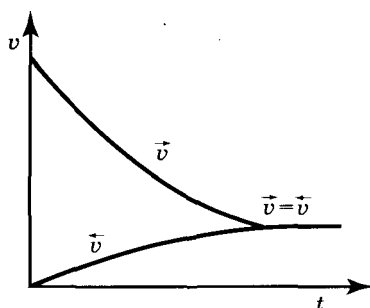


Рис. 4.2. Выравнивание скоростей прямой и обратной реакций при установлении химического равновесия

После перенесения констант скорости в одну часть уравнения, а концентраций в другую, получаем

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[B]}{[A]^2} \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) является частным случаем уравнения (4.1). Из него следует, что константу равновесия можно рассчитывать как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \vec{k}/\overleftarrow{k}. \quad (4.7)$$

Следует отметить, что приведенный вывод уравнений (4.6) и (4.7) корректен только для реакций, стехиометрия которых отражает их механизм.

Эксперименты, проведенные для очень большого числа разнообразных обратимых реакций, позволили установить общие признаки истинного химического равновесия.

- При отсутствии внешних воздействий установившиеся равновесные концентрации не изменяются сколь угодно долго.

- Значение константы равновесия не зависит от того, подходит система к равновесию со стороны реагентов или со стороны продуктов. Этот признак хорошо демонстрируют эксперименты 1 и 2. Если провести при тех же температуре и давлении любое число экспериментов с самыми разнообразными начальными концентрациями водорода, паров иода и иодоводорода, в каждом случае будут устанавливаться не изменяющиеся со временем равновесные концентрации всех трех веществ. Эти концентрации будут отличаться от тех, что устанавливались в экспериментах 1 и 2, но вычисленная на основании новых экспериментов константа равновесия будет оставаться постоянной. Более того, если готовить смеси H_2 , I_2 и HI при произвольных температуре и давлении, а затем приводить их к $T = 723,15 \text{ K}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$, то через некоторое время в этих смесях установятся концентрации, соответствующие K , равной 50,7.

- Система следует за внешними воздействиями, если внешнее воздействие снимается, система возвращается в исходное состояние. Этот признак можно продемонстрировать на таком эксперименте: для смеси трех газов (H_2 , I_2 и HI) при 723,15 K и 101,3 кПа константа равновесия $K = 50,7$. Если эту смесь нагреть до более высокой температуры, то константа равновесия уменьшится, но при охлаждении до исходной температуры она вновь станет равной 50,7.

4.2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Важнейшие из условий, при которых химическая реакция протекает самопроизвольно или в которых ее проводят, — это концентрации реагентов и продуктов, температура и давление. Изменение любого из этих условий приводит к нарушению равенства скоростей прямой и обратной реакций, вследствие чего меняются концентрации компонентов системы. В результате через какой-то промежуток времени устанавливается другое состояние равновесия, которое будет характеризоваться новыми равновесными концентрациями. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением* или *сдвигом равновесия*. При смещении равновесия, вызванном изменением концентраций и давления константа равновесия остается постоянной, при изменении температуры константа равновесия меняется. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает *принцип Ле Шателье*.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Рассмотрим влияние изменений концентраций, давления и температуры.

Изменение концентраций. В результате протекающей в водном растворе обратимой реакции между катионами железа(III) Fe^{3+} и тиоцианат-ионами NCS^-



устанавливается равновесие, которое в соответствии с законом действующих масс можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{FeNCS}]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]}$$

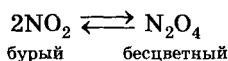
Если к этому раствору добавить раствор соли железа(III), например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, то интенсивность кроваво-красной окраски раствора увеличится, что свидетельствует о смещении равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье вправо. Внешнее воздействие в данном случае заключалось в увеличении concentra-

ции одного из реагентов. Для ослабления этого воздействия часть прибавленных катионов железа(III) связывается тиоцианат-ионами и превращается в катионы FeNCS^{2+} . В результате концентрация этих катионов возрастает, о чем свидетельствует усиление кроваво-красного окрашивания. Константа равновесия при этом остается неизменной, хотя равновесные концентрации всех компонентов изменились: $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{FeNCS}^{2+}]$ увеличились, а $[\text{NCS}^-]$ уменьшилась. Если к рассматриваемому раствору добавить катионы FeNCS^{2+} , то равновесие сместится влево: часть добавленных катионов FeNCS^{2+} распадется на Fe^{3+} и NCS^- . Тем самым вследствие внешнего воздействия будет ослаблено.

Итак, при увеличении концентрации хотя бы одного из реагентов равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, а при добавлении продуктов — в сторону реагентов.

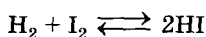
Изменение давления. Изменение этого параметра вызывает смещение равновесия только в реакциях с участием газообразных веществ и притом лишь в таких, где суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях уравнения реакции не равны.

Известно, что давление газа на стенки сосуда обусловлено ударами движущихся молекул этого газа по стенкам. Чем больше молекул в сосуде, тем больше ударов, тем, следовательно, выше давление. Если внешнее воздействие состоит в увеличении давления, т. е. сжатии газа, то содержание молекул в единице объема возрастает. Для ослабления эффекта внешнего воздействия содержание молекул должно уменьшиться. Поэтому при повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул. Например, в равновесной системе



прямая реакция (димеризация NO_2) сопровождается уменьшением числа молекул, поэтому при повышении давления равновесие смещается вправо, в чем можно наглядно убедиться по ослаблению бурой окраски газовой смеси.

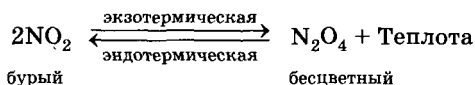
В равновесной системе



при изменении давления равновесие не смещается, так как в левой и правой частях уравнения реакции суммы стехиометриче-

ских коэффициентов равны 2, и общее число молекул при изменении давления остается постоянным.

Изменение температуры. Константа равновесия с ростом температуры может и уменьшаться, и увеличиваться. Направление этого изменения определяется тепловым эффектом реакции. Принцип Ле Шателье так описывает влияние температуры на равновесие: *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение — экзотермической реакции.* Чтобы не ошибаться при определении направления смещения равновесия в результате изменения температуры, удобно рассматривать теплоту как один из продуктов реакции. Например, в равновесной системе



прямая реакция является экзотермической, т. е. идет с выделением теплоты. Если происходит повышение температуры, т. е. в систему вводится дополнительное количество теплоты, то ослабление эффекта этого воздействия возможно в результате смещения равновесия влево, в сторону эндотермической реакции, которая сопровождается расходом теплоты. Итак, при нагревании концентрация NO_2 в рассматриваемой системе увеличивается (что можно установить по усилению интенсивности окраски), а концентрация N_2O_4 уменьшается.

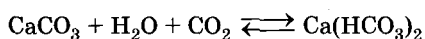
4.3. Значение химических равновесий в природе

Отличия химических равновесий в живой и неживой природе. Любая химическая реакция в неживой и живой природе может самопроизвольно протекать только в направлении, позволяющем достичь равновесия. После достижения состояния равновесия увеличение концентраций продуктов реакции прекращается. Смещение равновесия в обратном направлении, т. е. в сторону реакции превращения продуктов в исходные вещества, возможно только за счет подвода энергии к реакционной системе извне.

В неживой природе такой подвод энергии почти не встречается, и потому в неживой природе идут только самопроизвольные химические реакции, протекающие до состояния химического равновесия. Напротив, в живых организмах чрезвычайно распространен подвод энергии для осуществления обратных реак-

ций, т. е. превращения продуктов самопроизвольных реакций в реагенты. По этой причине число неорганических соединений, являющихся естественными продуктами развития литосферы, атмосферы и гидросферы, значительно уступает числу природных органических веществ.

Особые случаи равновесия в природе. На поверхности малорастворимых, но постоянно контактирующих с водой минералов протекают реакции, которые являются причиной их *выветривания*, т. е. разрушения под воздействием воды, углекислого газа, кислорода. Типичным примером выветривания пород является растворение карбонатов:



Подобные реакции происходят медленно, но грунтовые воды имеют продолжительный контакт с минералами типа известняка CaCO_3 . В результате такие реакции протекают или до достижения состояния истинного равновесия, или так называемого квазиравновесия, когда равновесие почти достигается (частица «квази» здесь имеет смысл «почти», «близко»). Ряд таких реакций рассматривается в химии элементов.

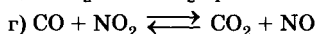
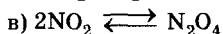
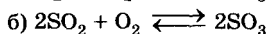
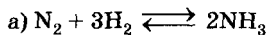
Надо отметить, что квазиравновесный характер природных процессов, подобных превращению твердого CaCO_3 в раствор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, часто связан с принципом Ле Шателье. Поступающий в виде атмосферных осадков раствор CO_2 в воде замещает раствор, находившийся в контакте с CaCO_3 . Иными словами, реагент поступает из окружающей среды, а продукт $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ выводится из реагирующей системы. В соответствии с принципом Ле Шателье это вызывает сдвиг равновесия в сторону прямой реакции.

В природе существуют также псевдоравновесия (частица «псевдо» означает «ложный», «мнимый») или метастабильные состояния. Псевдоравновесия проявляются в том, что реакции с большими константами равновесия при определенных условиях не идут из-за высоких энергий активации. Например, сухая древесина (целлюлоза), торф, залежи каменного угля, нефть могут гореть, но в обычных условиях не воспламеняются, так как для начала реакции горения нужно затратить большую энергию активации. Когда же в результате нарушения псевдоравновесия загораются леса, торфяные или каменноугольные залежи, нефтяные или газовые месторождения, то такие пожары носят характер стихийного бедствия.



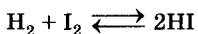
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Сравните формулировки закона действующих масс для химического равновесия и для скорости элементарной стадии химической реакции.
2. Составьте выражения констант равновесия следующих реакций:



В каких единицах измеряется константа равновесия K для каждой из приведенных систем, если концентрации всех веществ измерены в моль/л? Чем определяется единица измерения константы равновесия? Для каких реакций константа равновесия — безразмерная величина?

3. Для какой из химических равновесных систем, приведенных в вопросе 2, константу равновесия можно вычислить, пользуясь выражением, стоящим в правой части уравнения (4.6)? Каким условиям должна соответствовать эта система, чтобы для нее был корректным вывод уравнения (4.6) на основании уравнений (4.2) и (4.3)?
4. В каком направлении сместится равновесие в каждой из систем, приведенных в вопросе 2, при повышении давления?
5. Для системы



константа равновесия при 357°C равна 66,9, а при 448°C уменьшается до 54,5. Какая из реакций (прямая или обратная) является экзотермической?

6. Над трубами заводов, производящих минеральные азотные удобрения, иногда наблюдается выделение красно-бурого дыма, содержащего оксиды азота. Такой дым химики называют «лисий хвост». Когда интенсивность окраски «лисьего хвоста» больше: летом или зимой?

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



Предмет и задачи химической термодинамики.

Термодинамические системы: открытые, закрытые, изолированные, гомогенные и гетерогенные. Фазы.

Внутренняя энергия и энтальпия. Тепловой эффект химической реакции.

Закон Гесса и расчет теплового эффекта химической реакции.

Энтропия как мера вероятности состояния системы.

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности самопроизвольного протекания реакции.

5.1. Основные понятия

Химическая термодинамика. Энергетика химических реакций изучается в рамках раздела химии, который называется *химической термодинамикой*. Вместе с учением о строении вещества и химической кинетикой химическая термодинамика образует теоретическую основу всей современной химии. Она позволяет определять направление и полноту протекания самопроизвольных химических реакций, а также затраты энергии, необходимые для осуществления тех реакций, которые самопроизвольно идти не могут.

Термодинамические системы. В термодинамике оперируют понятием «система», определение которого приведено в предыдущей главе. Следует подчеркнуть, что объектом изучения термодинамики являются системы, которые состоят из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), их называют макроскопическими (от греч. *takros* — большой). *Классическая термодинамика* рассматривает систему в целом, не связывая ее свойства со свойствами отдельных частиц. В этом отношении ее дополняет *статистическая термодинамика*, применяющая методы теории вероятности для учета свойств отдельных микроскопических частиц, из которых состоят макроскопические системы, и объясняющая на этой основе свойства систем.

Наряду с уже упомянутыми в предыдущей главе открытыми и закрытыми системами химическая термодинамика рассматривает также *изолированные (замкнутые) системы*, которые не могут обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни

энергией (в виде теплоты или работы). Создать полностью изолированную от ее окружения систему практически невозможно. Однако хорошей моделью для нее служит содержимое термоса, надежно закрытого пробкой.

Различают гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные) системы. *Гетерогенная система* состоит из различающихся по составу или свойствам макроскопических частей, отделенных одна от другой поверхностями раздела. На этих поверхностях скачком изменяются одно или несколько свойств. Например, гетерогенную систему образуют содержащая множество растворенных солей морская вода и насыщенный водяными парами воздух над ней. На границе между водой и воздухом скачкообразно изменяются состав, плотность, электрическая проводимость, теплопроводность и ряд других свойств. В *гомогенной системе* нет поверхностей раздела, во всех своих точках она имеет одинаковые свойства. Примерами гомогенных систем являются газовые смеси и жидкие растворы.

Часть гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми свойствами во всех своих точках и отделенная от других частей системы поверхностью раздела, называется *фазой*. Фаза может состоять как из одного, так и из нескольких веществ. Жидкие и твердые фазы называют конденсированными.

5.2. Энтальпия

Внутренняя энергия. Химическая система может состоять из различных частиц: молекул, атомов или ионов. Каждая из частиц обладает энергией, которая обусловлена ее поступательными и вращательными движениями, колебаниями атомов и атомных групп в молекулах (рис. 5.1), силами притяжения и отталкивания, действующими как внутри частиц, так и между ними, внутриядерными взаимодействиями и т. д. Суммарный запас энергии системы, складывающийся из сильно различающихся энергий отдельных частиц, называют *внутренней энергией* системы. Ее обозначают буквой U . Внутренняя энергия — *функция состояния* системы, т. е. ее характеристика, в отличие от физических условий существования системы, которые называют *параметрами*. К числу параметров системы относятся температура T , давление p и объем V . Определить экспериментально абсолютное значение внутренней энергии невозможно. Однако можно измерить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} \quad (5.1)$$

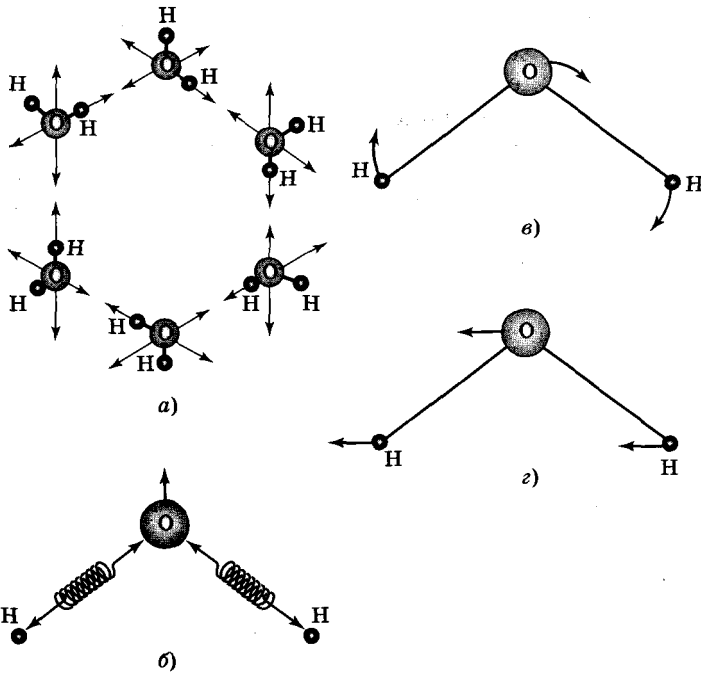


Рис. 5.1. Типы движения молекул воды:

a — колебания молекул в кристаллической решетке льда; *б* — колебания атомов в молекуле; *в* — вращение молекул; *г* — поступательное движение молекул

Первое начало термодинамики. В соответствии с первым началом термодинамики — *законом сохранения энергии* — теплота Q , подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A. \quad (5.2)$$

Работа, выполняемая химической системой, часто приводит к ее расширению. Если система не совершает других видов работы, например, электрическую или магнитную, то работу расширения можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$A = p\Delta V. \quad (5.3)$$

Если в системе происходит химическая реакция, не вызывающая изменения объема, т. е. если $\Delta V = 0$, то и работа, выполняемая такой системой, тоже равна нулю. В этом случае вся поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы:

$$Q = \Delta U.$$

Часто без изменения или с пренебрежимо малым изменением объема протекают реакции в системах, состоящих из твердых или жидких компонентов.

Энтальпия. Гораздо чаще реакции проходят при постоянном давлении. Таковы все реакции, осуществляемые экспериментаторами в открытой лабораторной посуде, и все природные процессы, происходящие на поверхности Земли. В ходе всех этих реакций давление не меняется. Оно равно атмосферному давлению (101,3 кПа). В процессах, происходящих при постоянном давлении, подводимая к системе теплота расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но и на совершение работы $A = p\Delta V$, в результате которой увеличивается объем системы:

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (5.4)$$

Изменение объема ΔV равно разности конечного и начального объемов системы:

$$\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}. \quad (5.5)$$

Подставив в уравнение (5.4) выражения для разностей ΔU и ΔV из уравнений (5.1) и (5.5), получаем

$$Q = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} - p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}})$$

или

$$Q = (U_{\text{кон}} - pV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + pV_{\text{нач}}). \quad (5.6)$$

В уравнении (5.6) в скобках приведены конечное и начальное значения еще одной (наряду с внутренней энергией) функции состояния системы — *энтальпии*, которую обозначают буквой H :

$$H = U + pV; \\ Q = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H. \quad (5.7)$$

Величину ΔH называют изменением энтальпии в процессе или тепловым эффектом процесса, но часто используют сокращенные названия: теплота или энтальпия процесса.

Термохимия. Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических процессов, называют *термохимией*.

Тепловой эффект процесса — количество теплоты, выделенной или поглощенной в результате этого процесса.

Так как для создания и высокого, и низкого давления требуются огромные затраты энергии, подавляющее большинство химических реакций в природе, в промышленности и в лабораториях происходит при постоянном давлении, равном атмосферному. По этой причине чаще всего рассматривают тепловые

эффекты при постоянном давлении. Их обозначают буквой Q_p . В соответствии с уравнением (5.7) тепловой эффект процесса, происходящего при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы.

Если энтальпия реагентов больше, чем энтальпия продуктов реакции, то реакция сопровождается выделением теплоты, т. е. является экзотермической. В ходе экзотермической реакции энтальпия системы уменьшается, что соответствует отрицательному значению ΔH (рис. 5.2, а).

Наоборот, если энтальпия реагентов меньше энтальпии продуктов, то реакция происходит с поглощением теплоты, т. е. является эндотермической. В ходе эндотермической реакции энтальпия системы увеличивается, поэтому ΔH имеет положительное значение (рис. 5.2, б).

Термохимические уравнения. Химическое уравнение, в котором наряду с формулами реагентов, продуктов реакции и их стехиометрическими коэффициентами указан тепловой эффект, называют *термохимическим уравнением*. В термохимических уравнениях справа от формул веществ в скобках указывают агрегатное состояние: (г) — газообразное, (ж) — жидкое, (т) — твердое, (к) — кристаллическое, (р) — растворенное.

Для сравнения ΔH различных реакций их необходимо приводить к одинаковым условиям. Как правило, тепловой эффект реакции приводится для *стандартных условий*: давления 101,3 кПа (1 атм) и любой фиксированной температуры. Величины ΔH в этих условиях называют стандартными и обозначают ΔH° . Верхний индекс $^\circ$ говорит о том, что тепловой эффект приводится для стандартного давления, а нижний индекс характеризует фиксированную температуру. Например, запись

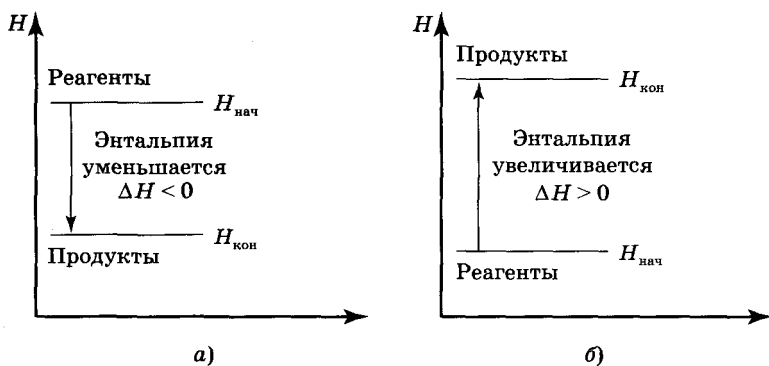
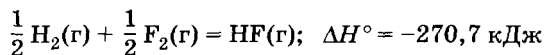


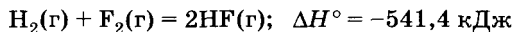
Рис. 5.2. Изменение энтальпии в экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции

$\Delta H_{400}^{\circ} = 22$ кДж обозначает, что тепловой эффект какой-то реакции, осуществляемой при нормальном атмосферном давлении и температуре 400 К, равен 22 кДж. Чаще всего приводят значения ΔH_{T}° для 298,15 К (25 °С) и вместо $\Delta H_{298,15}^{\circ}$ пишут просто ΔH° .

Следует отметить, что числовое значение теплового эффекта реакции зависит от формы записи термохимического уравнения. Например, уравнение реакции синтеза фтороводорода можно записать с дробными стехиометрическими коэффициентами у химических формул водорода и фтора:



Такая форма записи говорит о том, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного фтора в 1 моль газообразного фтороводорода при давлении 101,3 кПа и температуре 25 °С сопровождается выделением 270,7 кДж теплоты. (О том, что реакция происходит с выделением теплоты, т. е. является экзотермической, свидетельствует отрицательное значение ΔH° .) Если это же уравнение записать с целочисленными коэффициентами, то числовое значение теплового эффекта будет в два раза больше, так как в два раза увеличиваются количества реагентов и продуктов реакции:



В обоих случаях при образовании 1 моль газообразного фтороводорода выделяется 270,7 кДж теплоты.

Стандартная молярная энтальпия образования. Абсолютное значение энтальпии вычислить невозможно, можно рассчитать только относительные значения в сравнении с ее значениями в *стандартном состоянии*. Стандартное состояние в химической термодинамике выбирают таким, чтобы было удобно проводить необходимые в каждом конкретном случае расчеты, поэтому определение стандартного состояния может изменяться в зависимости от поставленной задачи. Для процесса образования сложного вещества из простых веществ в качестве стандартного выбрано наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях, т. е. при давлении 101,3 кПа и заданной температуре. В справочниках чаще всего приводят стандартную молярную энтальпию образования при температуре 298,15 К, которую обозначают как $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$ или ΔH_f° . В этих обозначениях верхний индекс $^{\circ}$ — символ стандартного состояния, нижние индексы: *обр.* и *f* — сокращения соответственно от русского

слова *образование* и английского *formation*, число 298 означает температуру 298,15 К (его часто опускают).

Стандартная молярная энтальпия образования — изменение энтальпии при образовании 1 моль данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

Стандартные энтальпии образования простых веществ в стандартных условиях принимают равными нулю. Если химический элемент в стандартных условиях образует несколько простых веществ (аллотропных модификаций), то в качестве стандартного состояния выбирают наиболее устойчивое из них. Например, для углерода стандартным состоянием считается графит, а для серы — ромбическая форма. В таких случаях в скобках после химической формулы простого вещества указывают название наиболее устойчивой аллотропной модификации: С(графит), S(ромб).

Стандартные молярные энтальпии фазовых переходов. Энтальпия изменяется не только в результате химических реакций, но и при фазовых переходах: превращении одной аллотропной модификации в другую, плавлении и затвердевании, испарении и конденсации, сублимации и десублимации. *Сублимация* (возгонка) — переход твердого вещества непосредственно в газообразное, минуя плавление. *Десублимация* — обратный процесс. Температура, при которой происходит фазовое превращение, называется *температурой перехода*. Приводимые в справочниках *стандартные молярные энтальпии фазовых переходов* представляют собой изменения энтальпии в результате фазового перехода 1 моль вещества, находящегося в стандартном состоянии при температуре перехода и нормальном атмосферном давлении. Для взаимно обратных процессов, например испарения и конденсации, молярные энтальпии равны по абсолютной величине, но обратны по знаку, поэтому в справочниках приводят значения только одной из этих величин. Например, приводимая в справочниках молярная энтальпия испарения воды $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} = 40,66$ кДж/моль. Это означает, что для превращения 1 моль жидкой воды в водяной пар при температуре кипения 398,15 К (100 °С) и давлении 101,3 кПа нужно затратить 40,66 кДж теплоты. Положительное значение $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ свидетельствует о том, что этот процесс эндотермический. В результате обратного, экзотермического процесса конденсации 1 моль воды выделяет 40,66 кДж теплоты. Следовательно, $\Delta H_{\text{конд}}^{\circ} = -40,66$ кДж/моль.

Стандартные молярные энтальпии сгорания. Определить экспериментально теплоты образования подавляющего большинства органических веществ не удастся, так как невозможно получить их прямым синтезом из простых веществ. Поэтому в термохимических расчетах для органических соединений используют найденные опытным путем теплоты сгорания этих веществ в кислороде. *Стандартная молярная энтальпия сгорания* — изменение энтальпии при полном сгорании 1 моль вещества в его стандартном состоянии при стандартных условиях. Для веществ, состоящих только из атомов углерода, водорода и кислорода, полное сгорание означает их превращение в CO_2 и H_2O . Продукты окисления других элементов определяют в каждом конкретном эксперименте.

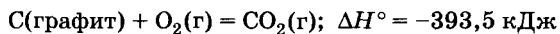
Определяя экспериментально теплоты сгорания пищевых продуктов и кормов для сельскохозяйственных животных, устанавливают их энергетическую ценность. При этом тепловой эффект реакции относят не к количеству вещества в молях, а к его массе в граммах. Например, энергетическая ценность 100 г сахара равна 1680 кДж. В диетологии и в науке о кормлении сельскохозяйственных животных энергетическую ценность продуктов и кормов называют калорийностью и измеряют в ккал/г (1 ккал = 4,184 кДж).

Закон Гесса. Тепловые эффекты многих реакций не могут быть определены экспериментально, например, для многих веществ невозможно опытным путем определить энтальпию образования, потому что далеко не все сложные вещества можно получить прямым синтезом из простых веществ. В таких случаях прибегают к термохимическим расчетам, в основе которых лежит закон, установленный в 1840 г. российским ученым Г. И. Гессом.

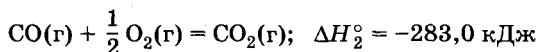
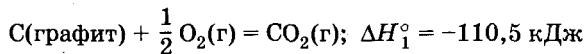
Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

Это означает, что если из данных реагентов данные продукты могут быть получены с помощью двух или нескольких различных последовательностей реакций, то сумма тепловых эффектов для каждой из этих последовательностей будет одной и той же. Примером является получение диоксида углерода из графита, которое можно осуществить двумя путями.

Первый путь: прямое окисление графита кислородом до CO_2 :



Второй путь: окисление графита сначала до CO, а затем окисление CO до CO₂:



В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ,$$

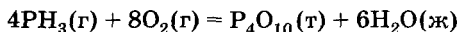
в чем нетрудно убедиться, найдя сумму

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции можно вычислить, если из суммы стандартных молярных энтальпий образования продуктов реакции вычесть сумму стандартных молярных энтальпий образования реагентов:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \Sigma[\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{продукты})] - \Sigma[\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{реагенты})]. \quad (5.8)$$

При суммировании каждое значение $\Delta H_{f, 298}^\circ$ нужно умножать на стехиометрический коэффициент, стоящий в термохимическом уравнении перед формулой соответствующего вещества. Например, для реакции горения фосфина



изменение энтальпии равно:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{реакции}} &= \Delta H_f^\circ(\text{P}_4\text{O}_{10}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [4\Delta H_f^\circ(\text{PH}_3) + 8\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]; \\ \Delta H^\circ_{\text{реакции}} &= -2984,00 + 6(-285,83) - [4 \cdot 5,40 + 8 \cdot 0] = \\ &= -4720,58 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакций с участием органических веществ, для которых известны стандартные молярные теплоты сгорания, в соответствии с законом Гесса можно вычислить, если из суммы стандартных молярных энтальпий сгорания реагентов вычесть сумму стандартных молярных энтальпий сгорания продуктов (суммирование следует осуществлять с учетом стехиометрических коэффициентов, как и в расчетах с использованием $\Delta H_{f, 298}^\circ$).

Тепловые эффекты реакций обычно слабо зависят от температуры, поэтому для их достаточно точной оценки, как правило, можно пользоваться значениями стандартных молярных энтальпий образования и сгорания для температуры 298,15 К. Для более строгих расчетов с учетом зависимости молярных энтальпий от температуры и давления предназначены специальные термодинамические справочники, позволяющие вычислять ΔH при других параметрах.

5.3. Энтропия

Причины самопроизвольного протекания реакций. Среди самопроизвольных реакций известны как экзотермические ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$), так и эндотермические ($\Delta H_{\text{реакции}} > 0$) реакции. Следовательно, изменение энтальпии нельзя считать единственной причиной самопроизвольного протекания реакций. Очевидно, что есть, по меньшей мере, еще одна характеристика системы, изменение которой оказывает влияние на направление протекания процесса, наряду с $\Delta H_{\text{реакции}}$. Эта функция состояния системы называется *энтропией* и обозначается буквой S . Она была введена немецким физиком Р. Клаузиусом в 1865 г.

Качественное представление о содержании понятия энтропии можно получить из анализа такого эксперимента. Пусть два чистых газа, например кислород и азот, первоначально имеют одинаковые давление и температуру и содержатся в сосудах, соединенных трубкой с закрытым краном, как это показано на рис. 5.3. Если кран открыть, то газы приходят в соприкосновение и самопроизвольно смешиваются вплоть до достижения равновесных концентраций. Процесс смешения не сопровождается никакими тепловыми эффектами и после достижения равновесных концентраций самопроизвольного разделения газов никогда не происходит.

Совершенно ясно, что смесь кислорода и азота — их взаимный газовый раствор — является одновременно и более устойчивой, и более сложной системой, чем исходные чистые газы. Интуитивные представления и точный теоретический анализ дают одинаковый итог рассмотрения эксперимента по смешению газов: смесь, взаимный раствор газов, представляет собой более вероятное состояние, чем исходное состояние системы из двух чистых газов.

Анализируя опыт со смешением газов, можно сделать вывод: *системы способны самопроизвольно изменяться при отсут-*

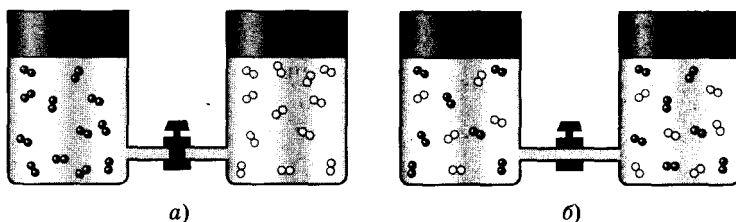


Рис. 5.3. Самопроизвольное смешение двух газов: а — кран закрыт; б — кран открыт

ствии энергетических стимулов, если они могут перейти в состояние, характеризующее большей вероятностью.

Термодинамическая вероятность. Чтобы уяснить смысл понятия *вероятность состояния*, рассмотрим пример с игрой в кости. Эта игра состоит в том, что два игрока бросают два кубика, на каждой грани которых проставлены очки от 1 до 6. Каждый из игроков перед бросанием называет сумму очков, которая, по его мнению, выпадет на верхних гранях двух костей. Если сумма действительно равна названной, игрок выигрывает ставку. Сумма очков может равняться 2, 3, ..., 12. Вопрос о вероятности состояния в этой игре можно поставить так: какая сумма имеет наибольшую вероятность реализации?

Легко видеть, что вероятность выпадения суммы 7 вшестеро выше выпадения сумм 2 и 12. Действительно, суммы 2 и 12 могут выпасть каждая единственным образом $1 + 1$ или $6 + 6$, а сумма 7 может выпасть следующими шестью способами: $3 + 4$; $4 + 3$; $2 + 5$; $5 + 2$; $1 + 6$; $6 + 1$.

Таким образом, *в качестве меры вероятности состояния системы можно избрать число способов, которыми это состояние может реализоваться.*

Чтобы представить себе, как велико число способов реализации состояния с заданной суммой энергий молекул (макросостояния), рассмотрим пример, когда каждая из трех молекул А, В и С может иметь одну из трех различающихся между собой энергий: E_1 , E_2 или E_3 . Энергии E_1 , E_2 и E_3 , которыми могут обладать молекулы, называют *энергетическими уровнями*. Каждый из способов распределения молекул по уровням называют

Таблица 51. Способы распределения трех молекул: А, В и С по трем различным энергетическим уровням: E_1 , E_2 и E_3

Номер микросостояния	Молекулы с энергией		
	E_1	E_2	E_3
1	А	В	С
2	В	С	А
3	С	А	В
4	С	В	А
5	А	С	В
6	В	А	С

микросостоянием. Все возможные способы распределения трех молекул по трем энергетическим уровням представлены в табл. 5.1, из которой видно, что число способов реализации макросостояния с энергией $E_1 + E_2 + E_3$ равно шести.

Если же N молекул распределяются по k уровням таким образом, чтобы на уровне с энергией E_1 было N_1 молекул, на уровне E_2 было N_2 молекул и т. д.:

Энергетический уровень	E_1	E_2	E_3	...	E_i	...	E_k
Число молекул на уровне	N_1	N_2	N_3	...	N_i	...	N_k

то число микросостояний, отвечающих макросостоянию с энергией, равной сумме энергий N частиц, распределенных по k уровням, будет равно

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i! \dots N_k!} \quad (5.9)$$

Символом $N!$ (факториал) обозначают произведение всех целых чисел от 1 до N , т. е. $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$.

В рассмотренном выше примере с распределением трех молекул по трем энергетическим уровням на каждом энергетическом уровне было по одной молекуле, т. е. $N_1 = N_2 = N_3 = 1$, а общее число молекул $N = 3$, следовательно, число микросостояний

$$w = \frac{3!}{1!1!1!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 1 \cdot 1} = 6.$$

Число микросостояний, отвечающее данному макросостоянию, называют термодинамической вероятностью этого макроскопического состояния.

Согласно уравнению (5.9), числовые значения w тем больше, чем больше общее число частиц $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i + \dots + N_k$ и чем больше число энергетических уровней k .

Увеличение w с ростом N не требует особых пояснений: чем больше число, тем больше его факториал, а поскольку $N!$ находится в числителе дроби, то с ростом числителя увеличивается значение и дроби в целом. Зависимость же w от k не так очевидна и требует пояснений. Если общее число частиц постоянно, то с увеличением числа энергетических уровней сокращается число частиц на каждом из них. В результате этого каждый из факториалов, находящихся в знаменателе дроби, становится меньше, что ведет к уменьшению их произведения. Произведение большего числа факториалов малых чисел оказывается меньшим, чем произведение меньшего числа факториалов больших чисел, а чем меньше знаменатель, тем больше дробь.

Для больших множеств частиц вероятности их термодинамических состояний — всегда гигантские числа. Их крайне неудобно вычислять и измерять, поэтому вместо термодинамических вероятностей применяют математически равноценные им величины энтропий, которые пропорциональны натуральным логарифмам w . В расчете на 1 моль частиц энтропия S определяется через термодинамическую вероятность макросостояния вещества при помощи уравнения Больцмана—Планка:

$$S = R \ln w, \quad (5.10)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Энтропия. В соответствии с уравнением (5.10) энтропия — мера вероятности данного состояния, т. е. числа способов, которыми это состояние может реализоваться.

Энтропия возрастает вместе со сложностью порядка, с помощью которого реализуется макросостояние. Но чем сложнее порядок, тем труднее его воспринимают, тем чаще его называют неупорядоченностью или беспорядком. Поэтому часто говорят, что энтропия — мера неупорядоченности, хаотичности системы.

Так же как внутренняя энергия и энтальпия, энтропия — функция состояния вещества. Она зависит от температуры, давления, фазового состояния вещества.

Второе начало термодинамики. Существует несколько эквивалентных формулировок этого фундаментального положения всей науки в целом. Одна из них звучит следующим образом:

при любых самопроизвольно протекающих процессах в изолированной системе ее энтропия не может убывать.

Для необратимых процессов в изолированных системах изменение энтропии $\Delta S > 0$, для обратимых процессов $\Delta S = 0$. Обратимым в термодинамике называют такой процесс, после которого система и ее окружение могут вернуться в начальное состояние таким образом, чтобы во всех участвующих в процессе телах не осталось никаких изменений. Обратимый процесс обязательно должен быть равновесным, т. е. проходить настолько медленно и осторожно, чтобы на каждом этапе превращения успевало возникнуть состояние, бесконечно близкое к равновесному. Все реальные процессы необратимы, лишь небольшое число из них можно приближенно рассматривать как обратимые. Таким образом, в результате реальных процессов энтропия изолированной системы всегда увеличивается.

Третье начало термодинамики. Это фундаментальное положение термодинамики, которое не является следствием первого и второго начал термодинамики:

при абсолютном нуле температуры энтропия кристалла, имеющего полностью упорядоченную структуру, равна нулю при любых значениях параметров состояния.

Эта формулировка третьего начала термодинамики была предложена М. Планком в 1911 г. Она означает, что для любого вещества можно на основе экспериментальных данных определить абсолютные значения энтропии, поскольку за точку отсчета принято ее нулевое значение.

Энтропию 1 моль вещества в его стандартном состоянии при давлении 101,15 кПа и фиксированной температуре называют стандартной молярной энтропией.

Стандартную энтропию обозначают символом S° . Она измеряется в Дж/(моль·К). В справочниках чаще всего приводят числовые значения стандартной энтропии при температуре 298,15 К (25 °С) и обозначают ее символом S° без нижнего индекса.

Изменение энтропии при фазовых переходах. На рис. 5.4 показана зависимость энтропии металлического свинца от температуры. Из этого рисунка видно, что с повышением температуры энтропия увеличивается. Она быстро растет в кристаллическом свинце за счет усиления колебаний атомов в решетке. При достижении температуры плавления происходит скачкообразное увеличение энтропии на величину $\Delta S_{\text{пл}}$ в результате фазового перехода, сопровождающегося резким возрастанием хаотичности системы. В твердой фазе атомы свинца располагались упорядоченно в узлах кристаллической решетки. В жидкости же такого строгого порядка, распространяющегося на весь объем фазы, уже нет, хотя еще сохраняется так называемый ближний порядок вблизи каждого из атомов. Повышение температуры жид-

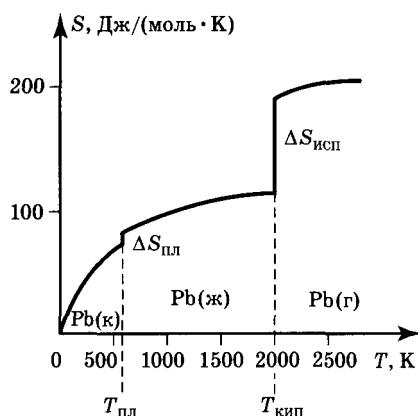


Рис. 5.4. Зависимость энтропии свинца от температуры

кого свинца не вызывает такого быстрого роста энтропии, который наблюдается в кристаллическом состоянии. Однако при достижении температуры кипения происходит огромное увеличение энтропии на величину $\Delta S_{\text{исп}}$, потому что из жидкого состояния, в котором подвижность атомов Pb была ограничена их достаточно плотным взаимным расположением, свинец переходит в газообразное состояние, где атомы находятся друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их собственные размеры, и могут свободно совершать любые хаотичные перемещения, образуя совершенно неупорядоченную систему. Энтропия паров свинца с повышением температуры возрастает незначительно.

Аналогичные изменения энтропии с ростом температуры и в результате фазовых переходов наблюдаются и у других веществ. Наименьшие числовые значения энтропии характерны для твердых кристаллических веществ (табл. 5.2). Причем они больше у веществ со сложной структурой молекул, в которых возможны колебательные и вращательные движения одних частей молекул относительно других. Особенно высоки числовые значения энтропии для газов.

Таблица 5.2. Стандартные энтропии S_{298}° некоторых веществ

Кристаллические вещества	S_{298}° , Дж моль·К	Жидкие вещества	S_{298}° , Дж моль·К	Газообразные вещества	S_{298}° , Дж моль·К
С (алмаз)	2,37	CH ₃ OH	126,7	CH ₃ OH	255,7
С (графит)	5,74	C ₂ H ₅ OH	160,7	C ₂ H ₅ OH	292,6
Cu	33,15	Hg	76,02	N ₂	191,54
Ag	42,55	Cs ($t =$ $=28,5^{\circ}\text{C}$)	91,36	O ₂	205,09
Au	47,40	Br ₂	152,2	CO ₂	213,73
H ₂ O ($p = 10^6$ кПа)	48,01	H ₂ O	70,08	H ₂ O	188,72
H ₃ PO ₄	110,5	HNO ₃	155,6	NH ₃	192,68
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ сахароза	360,2	C ₁₀ H ₂₂ декан	374,3	C ₁₀ H ₂₂ пентаметилпентан	472,07

Изменение энтропии в химических реакциях. Расчет изменения энтропии системы в результате химической реакции осуществляют аналогично расчету теплового эффекта реакции, используя уравнение

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = \Sigma[S^{\circ}(\text{продукты})] - \Sigma[S^{\circ}(\text{реагенты})], \quad (5.11)$$

где $\Sigma[S^{\circ}(\text{продукты})]$ — сумма энтропий продуктов реакции; $\Sigma[S^{\circ}(\text{реагенты})]$ — сумма энтропий реагентов. При суммировании нужно учитывать стехиометрические коэффициенты перед формулами реагентов и продуктов. Следует отметить также, что в отличие от стандартных энтальпий образования $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. Для примера вычислим изменение энтропии в реакции

$$\begin{aligned} 2\text{Na}(т) + \text{Cl}_2(г) &= 2\text{NaCl}(к) \\ \Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} &= 2S^{\circ}(\text{NaCl}) - [2S^{\circ}(\text{Na}) + S^{\circ}(\text{Cl}_2)]; \\ \Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} &= 2 \cdot 72,12 - [2 \cdot 51,45 + 222,90] = -181,56 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

5.4. Энергия Гиббса

Движущая сила самопроизвольных реакций. На основании изложенного в предыдущем разделе, можно сделать вывод, что в *неизолированной системе самопроизвольно протекают реакции, в результате которых химическая система достигает состояния, характеризующегося не только меньшей внутренней энергией или энтальпией, но и большей вероятностью (энтропией)*. Учесть одновременно действие обоих указанных факторов для систем, находящихся при постоянных давлении и температуре, позволяет особая функция состояния, которую называют *энергией Гиббса*. Эта функция названа в честь американского физика Дж. У. Гиббса, который ввел ее в термодинамику в 1874 г. Она обозначается буквой *G*:

$$G = H - TS. \quad (5.12)$$

Абсолютные значения энергии Гиббса невозможно определить так же, как и абсолютные значения энтальпии, поэтому в качестве характеристики вещества используют изменение энергии Гиббса при реакции образования этого вещества из простых веществ, которую называют его энергией Гиббса образования и стандартизируют так же, как энтальпии образования.

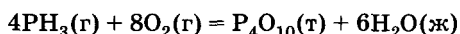
Стандартная молярная энергия Гиббса образования — изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

В справочниках чаще всего приводят стандартную молярную энергию Гиббса образования при температуре 298,15 К, которую обозначают $\Delta G_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, или $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$. Нижний индекс 298 часто опускают. Стандартные молярные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю.

Изменение энергии Гиббса в результате реакции $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ можно вычислить двумя способами. Первый из них основан на использовании энергий Гиббса образования: $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ находят как разность сумм энергий Гиббса образования продуктов и реагентов:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = \Sigma[\Delta G_{f, 298}^{\circ} (\text{продукты})] - \Sigma[\Delta G_{f, 298}^{\circ} (\text{реагенты})]. \quad (5.13)$$

При суммировании каждое значение $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ нужно умножать на стехиометрический коэффициент, стоящий в термохимическом уравнении перед формулой соответствующего вещества, так же, как это делается при расчете $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$. Например, для реакции горения фосфина



изменение энергии Гиббса равно

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ}(\text{P}_4\text{O}_{10}) + 6\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - [4\Delta G_f^{\circ}(\text{PH}_3) + 8\Delta G_f^{\circ}(\text{O}_2)]; \\ \Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} &= -2697,60 + 6(-237,24) - [4 \cdot 13,40 + 8 \cdot 0] = \\ &= -4174,64 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Второй способ расчета заключается в том, что изменение энергии Гиббса в результате реакции вычисляют, используя известные числовые значения $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$, при помощи уравнения

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = \Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}. \quad (5.14)$$

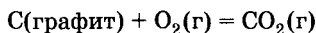
Условие самопроизвольного протекания реакций. Для реальных лабораторных и природных условий критерием самопроизвольного протекания химической реакции является неравенство:

$$\Delta G_{\text{реакции}} < 0.$$

При постоянных давлении и температуре самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса.

Реакция продолжается до достижения системой минимального значения энергии Гиббса. В обратимых реакциях минимальная энергия системы достигается в состоянии химического равновесия. После установления химического равновесия энергия Гиббса системы больше не изменяется.

Большие отрицательные значения $\Delta G_{\text{реакции}}$ свидетельствуют о том, что система обладает большой реакционной способностью. Тем не менее следует подчеркнуть, что отрицательное значение изменения энергии Гиббса в реакции говорит только о принципиальной возможности осуществления этого процесса, но не несет никакой информации о его скорости. Нередки случаи длительного существования систем, для которых рассчитанное значение $\Delta G_{\text{реакции}}$ меньше нуля. Например, для реакции окисления графита



изменение энергии Гиббса имеет довольно большое отрицательное значение: $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = -394,38$ кДж/моль. Однако при обычных условиях не взаимодействуют с кислородом ни графит карандаша, ни каменный уголь, который состоит главным образом из углерода в этой аллотропной модификации. Процесс начинается при активировании реакционной смеси нагреванием и продолжается с большой скоростью с образованием термодинамически устойчивого диоксида углерода.

Если для какой-то гипотетической реакции рассчитанное значение изменения энергии Гиббса имеет большое положительное значение, то такая реакция в принципе невозможна. Однако в природе образуются и долгое время не разрушаются вещества с $\Delta G_{f, 298}^{\circ} > 0$. Их существование объясняется малой скоростью разложения. Такие вещества называют неустойчивыми термодинамически, но устойчивыми кинетически. Очень велико количество термодинамически неустойчивых, но долгое время не распадающихся соединений, которые получают в лабораториях и на химических производствах.

Соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов. Осуществлению реакции благоприятствует выделение теплоты ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$) и возрастание неупорядоченности системы ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$). В этом случае энтальпийный $\Delta H_{\text{реакции}}$ и энтропийный $-T\Delta S_{\text{реакции}}$ вклады в $\Delta G_{\text{реакции}}$ действуют в одном направлении и обуславливают большое отрицательное значение изменения энергии Гиббса.

Экзотермические реакции ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$), сопровождающиеся уменьшением энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} < 0$), протекают при условии превышения абсолютного значения теплового эффекта реакции над абсолютным значением энтропийного вклада:

$$|\Delta H_{\text{реакции}}| > |-T\Delta S_{\text{реакции}}|.$$

Если реакция сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{реакции}} > 0$), то она может протекать только в том слу-

чае, если в результате значительного возрастания энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$) энтропийный вклад $-T\Delta S_{\text{реакции}}$ преобладает над энтальпийным, т. е. если

$$|-T\Delta S_{\text{реакции}}| > |\Delta H_{\text{реакции}}|.$$

Такое соотношение энтропийного и энтальпийного вкладов характерно для реакций, в которых твердые или жидкие вещества превращаются в газы. Повышение температуры вызывает увеличение энтропийного вклада. Поэтому при высоких температурах могут протекать реакции, неосуществимые без нагревания.

Эндотермические процессы с $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ невозможны ни при каких температурах.

Следует отметить, что при очень высоких температурах порядка 4000—6000 К происходит диссоциация на атомы любых молекул, которая сопровождается значительным ростом энтропии. Энтропийный вклад становится доминирующим, и поэтому при таких температурах химические соединения практически не существуют. Напротив, при очень низких температурах энтропийный вклад ничтожен, и поэтому могут самопроизвольно проходить только экзотермические процессы.

Связь изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакции. По значению стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G_{\text{реакции}}$ можно рассчитать числовое значение константы равновесия K :

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K, \quad (5.15)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Большим отрицательным значениям изменения энергии Гиббса соответствуют большие значения констант равновесия, свидетельствующие о том, что в реакционной смеси больше продуктов реакции, чем реагентов. Другими словами, сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции имеет место, если $\Delta G_{\text{реакции}} \ll 0$ и $K \gg 1$.

5.5. Значение и применение энергетики химических реакций

Константа равновесия и направление реакции. Уравнения (5.7), (5.11) и (5.13) позволяют осуществлять расчет $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$, если известны соответствующие числовые значения энергий Гиббса, энтальпий образования и энтропий всех продуктов и реагентов реакции. Уравнение (5.15)

позволяет определять константу равновесия K по числовому значению $\Delta G_{\text{реакции}}$ для любой температуры. В свою очередь, по числовому значению K можно рассчитать равновесные концентрации при любых начальных концентрациях. Тем самым можно, в частности, прогнозировать эффективность промышленных химических процессов.

Кроме того, числовые значения K позволяют объяснить возможность протекания природных процессов, в том числе и процессов с малыми константами равновесия. К числу важнейших природных реакций с $K \ll 1$ относятся, например, многие геохимические реакции выветривания горных пород и почвообразующих минералов, протекающие в условиях удаления водорастворимых продуктов и порождающие природные круговороты биогенных элементов: углерода, азота, фосфора, кальция и т. д. Различие состоит лишь в том, что для одних элементов в числе важнейших оказываются реакции окисления или денитрификации (удаление группы $-\text{NO}_2$) органических веществ с $K \gg 1$, а для других — реакции растворения с $K \ll 1$. Интенсивность круговоротов зависит от констант равновесия, хотя и определяется не только ими, но и такими факторами, как, например, количество атмосферных осадков и температура.

При отсутствии в справочной литературе точных термодинамических данных большую практическую ценность представляет полуколичественная оценка $\Delta G_{\text{реакции}}$ и K . Для подобных прогнозов наибольший интерес обычно представляет область вблизи температуры 298,15 К (25 °С). При этом знак и числовое значение $\Delta G_{\text{реакции}}$ определяются тем, какой из вкладов (энтропийный или энтальпийный) имеет большее абсолютное значение.

Например, для реакций, идущих с поглощением 1 моль газа, энтропийный вклад всегда является положительной величиной в 40—60 кДж (табл. 5.3). Для нахождения энтропийного вклада надо знать количество (моль) поглощаемого (или выделяемого) газа Δn . Для оценки $-T\Delta S$ следует Δn умножить на усредненное значение 50 кДж, учитывая знак Δn .

Ориентировочное значение энтальпийного фактора $\Delta H_{\text{реакции}}^\circ$ можно найти с помощью средних энергий химических связей, о чем более подробно см. гл. 11. Для реакций синтеза из конденсированных (твердых и жидких) соединений нужно знать лишь $\Delta H_{\text{реакции}}$, так как энтропийный фактор этих реакций близок к нулю (см. табл. 5.3).

Гораздо более сложным является предсказание характеристик химического равновесия в водных растворах. Как видно из

табл. 5.3, диссоциация слабых кислот и оснований характеризуется небольшими положительными значениями $\Delta G_{\text{реакции}}$, при этом $-T\Delta S$ также имеют положительные значения. Этот результат отражает сложный механизм реакций диссоциации в растворах. Он свидетельствует, что эти реакции не являются процессами простого увеличения числа частиц, которые должны были бы сопровождаться увеличением энтропии. Из примеров, приведенных в табл. 5.3, видно, что растворение солей сопровождается энтальпийными и энтропийными вкладами различных знаков. Прогнозы для реакций в растворах, таким образом, могут основываться только на точных расчетах величин ΔG .

Знак и числовое значение ΔH_T° определяют характер температурных зависимостей констант равновесия. Из уравнений (5.14) и (5.15) можно получить уравнение

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (5.16)$$

из которого видно, что с ростом температуры константы равновесия экзотермических реакций уменьшаются, а константы равновесия эндотермических реакций увеличиваются. Числовые значения тепловых эффектов реакций определяют, насколько быстро или медленно меняется константа равновесия при повышении температуры. Например, тепловой эффект эндотермической реакции диссоциации воды имеет довольно большое положительное значение: $\Delta H^\circ = +55,81$ кДж (см. табл. 5.3), поэтому константа диссоциации воды быстро растет с температурой. Наоборот, реакции диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 сопровождаются малыми тепловыми эффектами, и поэтому ее константы диссоциации практически не зависят от температуры.

Энергетика биосинтеза и синтеза неустойчивых веществ. Большинство неорганических веществ в условиях, существующих на поверхности Земли, устойчиво в термодинамическом смысле, т. е. для них числовые значения энергий Гиббса образования $\Delta G_f^\circ < 0$ или $\Delta G_f^\circ \ll 0$. Но некоторые соединения термодинамически неустойчивы, т. е. имеют $\Delta G_{f, 298}^\circ > 0$. Это относится, например, к большинству неорганических соединений азота, что очень затрудняет и удорожает их промышленное получение. Так, для производства азотной кислоты необходим моноксид азота NO. Однако его нельзя получить прямым окислением азота кислородом, так как $\Delta G_{T, \text{реакции}}$ имеет большие положительные значения до ~ 2000 °С:

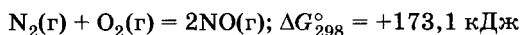
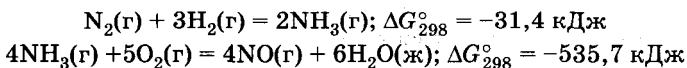


Таблица 5.3. Термодинамические характеристики реакций при 298 К (25 °С)

Реакция	Δl , моль	ΔG° , кДж	ΔH° , кДж	$-T\Delta S^\circ$, кДж
Образование из простых веществ				
$2\text{Na}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{Na}_2\text{O}(\kappa)$	-0,5	-377,1	-416,0	+38,9
$\text{Mg}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{MgO}(\kappa)$	-0,5	-569,6	-601,8	+32,2
$2\text{Al}(\kappa) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$	-1,5	-1582	-1676	+94
$\text{Si}(\kappa) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{SiO}_2(\kappa)$	-1	-856,7	-910,9	+54,2
$4\text{P}(\text{белый}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\kappa)$	-5	-2698	-2985	+287
$\text{S}(\text{ромб}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	-1,5	-368,4	-439,0	+70,6
$\text{Na}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{NaCl}(\kappa)$	-0,5	-384,2	-411,2	+27,0
$\text{Mg}(\kappa) + \text{Cl}_2(\text{r}) = \text{MgCl}_2(\kappa)$	-1	-591,6	-641,1	+49,5
$\text{Al}(\kappa) + \frac{3}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{AlCl}_3(\kappa)$	-1,5	-628,6	-704,3	+75,7
Реакции с поглощением газов				
$\text{SO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) =$ $= 3\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-3	-106,7	-233,0	+126,3
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) =$ $= \text{CaCO}_3(\kappa) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-1	-74,8	-112,6	+37,8
$\text{K}_2\text{CO}_3(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) =$ $= 2\text{KHCO}_3(\kappa)$	-1	-37,3	-93,0	+55,7
$\text{SO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	-1,5	-68,2	-142,1	+73,9
Синтез из конденсированных соединений				
$\text{CaO}(\kappa) + \text{SiO}_2(\kappa) = \text{CaSiO}_3(\kappa)$	0	-89,7	-89,6	-0,1
$3\text{CaO}(\kappa) + \text{P}_2\text{O}_5(\kappa) = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\kappa)$	0	-737,4	-739,1	+1,7
$\text{CaO}(\kappa) + \text{SO}_3(\text{ж}) = \text{CaSO}_4(\kappa)$	0	-351,4	-360,5	+9,1
Диссоциация в водных растворах				
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{OH}^-(\text{p})$	0	+79,87	+55,81	+24,06
$\text{H}_2\text{S}(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HS}^-(\text{p})$	0	+40,1	+26,9	+13,2
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HCO}_3^-(\text{p})$	0	+36,3	+10,9	+25,4
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{p})$	0	+12,3	-5,5	+17,8
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{p})$	0	+41,1	+1,2	+39,9
$\text{AlOH}^{2+}(\text{p}) = \text{Al}^{3+}(\text{p}) + \text{OH}^-(\text{p})$	0	+55,4	+8,7	+46,7
Растворение солей в воде				
$\text{NaCl}(\kappa) = \text{Na}^+(\text{p}) + \text{Cl}^-(\text{p})$	0	-9,0	+3,8	-12,8
$\text{NaNO}_3(\kappa) = \text{Na}^+(\text{p}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$	0	-7,4	+19,0	-26,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa) =$ $= \text{Ca}^{2+}(\text{p}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	0	+22,4	-2,5	+24,9

Поэтому получение NO осуществляют, используя две самопроизвольные реакции:



Это оказывается возможным потому, что для самой трудной стадии первичного связывания азота используется один из лучших аккумуляторов энергии — молекулярный водород.

Многостадийный синтез типичен также для органических соединений в клетке. Биосинтез белков, жиров (липидов) и углеводов (сахаров) не может протекать самопроизвольно из-за того, что все перечисленные соединения способны самопроизвольно окисляться. Иными словами, реакции окисления этих веществ имеют $\Delta G \ll 0$, а реакции их биосинтеза из CO_2 , H_2O и N_2 , соответственно, $\Delta G \gg 0$. В этом — главная причина сложнейшего устройства живых клеток.

Если клетку рассматривать как механизм для биохимического синтеза, то можно убедиться, что ее функционирование основывается на двух главных принципах. Первый из них — использование солнечной энергии для осуществления фотосинтетических процессов с $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$. Аккумулированная энергия света запасается в молекулах аденозинтрифосфата (АТФ).

Второй принцип — осуществление всех реакций биосинтеза через множество стадий, в каждой из которых принимают участие молекулы АТФ и белков-ферментов. Для прохождения каждой стадии достаточно энергии, выделяемой одной молекулой аденозинтрифосфата.

Многие синтезированные человеком неорганические и органические вещества термодинамически неустойчивы, т. е. имеют $\Delta G_f^\circ > 0$. Их получают так же, как и в живой клетке, в несколько стадий, используя посторонние источники энергии. При этом знание ΔG различных стадий позволяет выбрать кратчайший и эффективный путь синтеза.

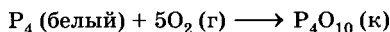
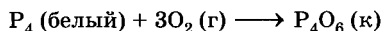
Энергетические условия существования жизни. Рассмотренные условия самопроизвольного протекания химических реакций не объясняют сам феномен существования жизни на Земле и не дают теоретически состоятельных оснований для объяснения зарождения и эволюции жизни на нашей планете. Такие основания содержатся в активно ныне развивающейся термодинамике неравновесных процессов. Этот новый раздел термодинамики определяет, в каких условиях могут возникать самоорганизующиеся системы, т. е. жизнь. Главным из этих условий является непрерывный поток высокопотенциальной энергии. На Земле источником высокопотенциальной энергии служит видимый свет Солнца. Биосфера существует за счет ви-

димого света, превращая его в равный по энергии поток теплового инфракрасного излучения, обладающего меньшим энергетическим потенциалом. Это тепловое излучение испускается Землей в космическое пространство. Превращение света в тепловое излучение является термодинамическим условием существования и развития жизни на Земле.

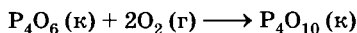


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Как изменяется энергия Гиббса в ходе самопроизвольной реакции? Можно ли принудительно осуществлять реакции, неспособные протекать самопроизвольно? Если можно, то как?
2. Допустим, что 1000 шариков белого цвета и 1000 синих шариков равномерно перемешаны в емкости. Что больше, энтропия «смеси» шариков или суммарная энтропия белых и синих шариков до смешения?
3. Объясните, почему при 298,15 К энтропия 1 моль воды выше всего для газообразного состояния, меньше для жидкого и еще меньше для кристаллического (см. табл. 5.2).
4. Для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{к})$, $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta H_{f, 298}^\circ$ равны соответственно -1279 , -2984 и $-285,8$ кДж/моль, $\Delta G_{f, 298}^\circ$ — соответственно $-1119,1$, $-2697,6$ и $-237,24$ кДж. Используя уравнения (5.8), (5.11) и (5.14), рассчитайте ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакции получения фосфорной кислоты из оксида фосфора(V).
5. Для реакций



ΔH_{298}° равны соответственно -1640 и -2984 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции



Можно ли утверждать, что эта реакция протекает самопроизвольно? Можно ли дать оценку ΔG_{298}° этой реакции?

6. Используя данные табл. 5.3, уравнения (5.15) и (5.16), рассчитайте константы диссоциации $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{р})$, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{р})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р})$ по первой ступени при 25 и 50 °С.

РАСТВОРЫ. ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ



Термодинамические причины образования растворов. Действующие между молекулами физические и химические силы, обуславливающие образование растворов. Молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая доля, титр. Значение растворов в химии и биологии.

6.1. Причины образования растворов

Раствор — это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная двумя или более индивидуальными веществами.

Растворы бывают газовые, жидкие и твердые. В химии и биологии чаще всего приходится иметь дело с жидкими растворами, а из них самыми распространенными являются водные растворы.

В жидких растворах принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворителем чаще всего называют тот компонент раствора, которого больше. В растворителе равномерно распределяются молекулы или ионы растворенного вещества.

Термодинамика растворения. При образовании истинных растворов происходит уменьшение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{растворения}} < 0.$$

Если имеет место сильное взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя, то процесс растворения экзотермический, т. е. сопровождается выделением теплоты:

$$\Delta H_{\text{растворения}} < 0.$$

В этом случае в соответствии с уравнением

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

изменение энтропии $\Delta S_{\text{растворения}}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Более вероятны процессы, в которых энтропия возрастает:

$$\Delta S_{\text{растворения}} > 0,$$

но при растворении возможно и уменьшение энтропии ($\Delta S_{\text{растворения}} < 0$), если взаимодействующие между собой части-

цы растворенного вещества и растворителя образуют упорядоченные структуры.

Если же процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H_{\text{растворения}} > 0$), то самопроизвольно такой процесс может протекать только в результате роста энтропии ($\Delta S_{\text{растворения}} > 0$). В этом случае имеет место слабое взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя.

Взаимодействие частиц в растворах. Между частицами растворителя и растворяемого вещества действуют физические и химические силы, обуславливающие образование растворов.

Физические силы, или силы Ван-дер-Ваальса. Они не вызывают разрыва и образования новых химических связей. По своей природе это кулоновские силы, т. е. силы притяжения между разноименными зарядами и силы отталкивания между одноименными зарядами разных молекул. Ван-дер-ваальсовы силы принято разделять на электростатические, поляризационные и дисперсионные.

Электростатические силы (их также иногда называют *ориентационными силами* или *диполь-дипольным взаимодействием*) возникают между молекулами с постоянными электрическими дипольными моментами, т. е. между молекулами, у которых есть положительный и отрицательный полюса. Электростатические силы стремятся расположить молекулы упорядоченно так, чтобы векторы электрических дипольных моментов были ориентированы вдоль одной прямой (рис. 6.1). Такое взаимное расположение диполей энергетически выгодно. Электростатические силы преобладают в растворах полярных веществ в полярных растворителях, например триметиламина $N(CH_3)_3$ в диметиловом эфире $(CH_3)_2O$.

Поляризационные силы, которые называют также *индукционными*, возникают в результате деформации (растяжения) электронной оболочки молекулы неполярного растворяемого вещества под действием электрического поля молекул сильно полярного растворителя (рис. 6.2). В результате такой деформа-

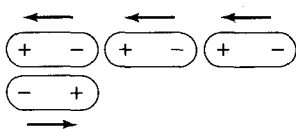


Рис. 6.1. Упорядоченное расположение молекул под действием электростатических сил: стрелками показаны направления постоянных дипольных моментов молекул

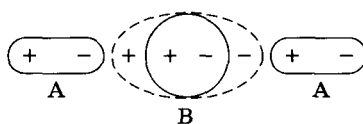


Рис. 6.2. Возникновение наведенного дипольного момента в неполярной молекуле В под действием электрического поля полярных молекул растворителя А

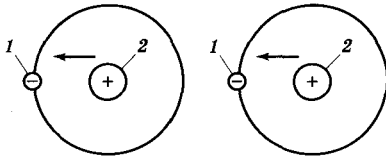


Рис. 6.3. Схема взаимодействия согласующихся мгновенных электрических дипольных моментов (показаны стрелками) атомов соседних молекул:
1 — электроны; 2 — ядра атомов

Дисперсионные силы возникают в результате согласования движения электронов в атомах двух соседних молекул (рис. 6.3). Так как любой из электронов атома всегда удален от ядра, его отрицательный заряд и положительный заряд ядра всегда образуют диполь, положение и взаимодействие которого с другими мгновенными диполями очень быстро изменяются во времени. При согласованном движении электронов среднее расстояние между ними в каждый данный момент времени немного увеличивается, в результате чего уменьшается их взаимное отталкивание и увеличивается притяжение между электроном одного атома и ядром другого атома, т. е. происходит взаимное притяжение молекул, в результате которого энергия системы уменьшается. Дисперсионные силы действуют между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными. Однако они намного слабее электростатических сил, которые преобладают в растворах полярных веществ в полярных растворителях. Действием дисперсионных сил объясняется существование растворов неполярных веществ в неполярных растворителях. Примерами таких растворов являются нефть и жидкий воздух.

Энергия взаимодействий, обусловленных силами Ван-дер-Ваальса, намного меньше, чем энергии химических связей. Тем не менее силы Ван-дер-Ваальса играют важную роль в природе.

Химические силы. К ним относятся водородная связь и ион-дипольное взаимодействие.

Водородная связь возникает между молекулами, в которых атомы водорода связаны с атомами фтора, кислорода и азота. Она характерна для молекул фтороводорода HF, воды H₂O, аммиака NH₃, карбоновых кислот, спиртов, аминокислот и сахаров.

Ион-дипольное взаимодействие — это электростатическое взаимодействие заряженного иона с молекулой полярного растворителя. В электрическом поле иона молекула ориентируется

ции молекула растворяемого вещества приобретает дипольный момент (его называют наведенным или индуцированным), возрастают силы притяжения между этой молекулой и молекулами растворителя, а энергия системы понижается. Поляризационные силы всегда гораздо слабее электростатических.

по отношению к нему за счет притяжения разноименных зарядов иона и одного из полюсов диполя (рис. 6.4).

Если с диполем растворителя взаимодействует крупный ион с небольшим зарядом, например K^+ или Cl^- , то энергия системы уменьшается незначительно: на 20—60 кДж/моль. Полярная молекула растворителя при этом деформируется не очень сильно. Химическая связь в этом случае не возникает.

Если же ион мал и имеет кратный заряд (Ca^{2+} , Al^{3+}), то энергия системы «ион — диполь» уменьшается на 80—800 кДж/моль. При этом молекула растворителя деформируется настолько сильно, что электроны в значительной степени уходят от нее к иону и образуется химическая связь.

Ион-дипольное взаимодействие проявляется при растворении электролитов в полярных растворителях. Например, при растворении солей, кислот и оснований в воде, жидком аммиаке, спиртах и других сильно полярных растворителях.

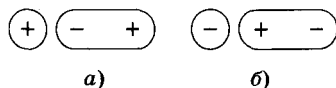


Рис. 6.4. Ориентация полярной молекулы растворителя в электрическом поле катиона (а) и аниона (б)

6.2. Способы выражения состава растворов

Наиболее употребимы следующие способы выражения состава растворов:

Молярная концентрация — отношение количества вещества В (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора:

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B)V} 1000, \quad (6.1)$$

где $m(B)$ — масса растворенного вещества В, г; $M(B)$ — молярная масса вещества В, г/моль; V — объем раствора, мл; 1000 — коэффициент перевода миллилитров в литры.

Например, молярная концентрация раствора, в 250 мл которого содержится 0,25 г серной кислоты:

$$c(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)V} 1000; \quad c(H_2SO_4) = \frac{0,25}{98 \cdot 250} 1000 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

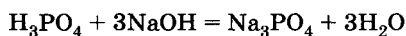
Вместо обозначения моль/л допускается обозначение М (например, 0,01 М раствор).

Молярная концентрация эквивалента — отношение количества вещества эквивалента (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора.

Уравнение для расчета молярной концентрации эквивалента аналогично уравнению (6.1) с той разницей, что вместо молярной массы вещества записывают молярную массу эквивалента, равную произведению фактора эквивалентности и молярной массы вещества:

$$c_{\text{эKB}}(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{f_{\text{эKB}}(\text{B})M(\text{B})V} 1000. \quad (6.2)$$

Например, молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты в растворе, 100 мл которого содержат 3,27 г H_3PO_4 , при условии полной нейтрализации можно вычислить следующим образом. В реакции полной нейтрализации участвуют все три катиона водорода каждой молекулы кислоты:



поэтому ее эквивалент в этой реакции — условная частица, $1/3$ молекулы H_3PO_4 . Фактор эквивалентности равен $1/3$, а молярная масса эквивалента — $1/3$ молярной массы фосфорной кислоты: $M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 M(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Исходя из этого, молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты будет равна

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{f_{\text{эKB}}(\text{H}_3\text{PO}_4)M(\text{H}_3\text{PO}_4)V} 1000;$$

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{3,27}{1/3 \cdot 98 \cdot 100} 1000 = 1 \text{ моль/л.}$$

Для обозначения размерности молярной концентрации эквивалента вместо моль/л допускается использовать сокращение н. (в рассматриваемом примере речь идет об 1 н. растворе фосфорной кислоты).

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называется *нормальным*.

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{p})}, \quad (6.3)$$

где $m(\text{B})$ — масса растворенного вещества; $m(\text{p})$ — масса раствора.

В отличие от молярной концентрации массовая доля — безразмерная величина. Ее можно выражать в долях единицы. Например, если в 200 г раствора содержится 4 г сульфата калия, то массовая доля этого вещества равна

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{K}_2\text{SO}_4)}{m(\text{p})};$$

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{4}{200} = 0,02.$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, если в 1000 г раствора содержится 12 г хлорида натрия, то массовая доля (%) этого вещества равна

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{p})} 100\%; \quad \omega(\text{NaCl}) = \frac{12}{1000} 100\% = 1,2\%.$$

В очень разбавленных растворах массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях, которые называют промилле и обозначают ‰, и в миллионных долях, которые обозначают млн⁻¹.

Масса раствора складывается из масс одного или нескольких растворенных веществ и массы растворителя, поэтому для расчета массовой доли растворенного вещества можно воспользоваться уравнением

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{B}) + m(\text{растворителя})} 100\%. \quad (6.4)$$

Например, массовую долю (%) иода в растворе, приготовленном из 10,6 г иода и 200 г этилового спирта, можно рассчитать при помощи уравнения

$$\begin{aligned} \omega(\text{I}_2) &= \frac{m(\text{I}_2)}{m(\text{I}_2) + m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} 100\%; \\ \omega(\text{I}_2) &= \frac{10,6}{10,6 + 200} 100\% = 5\%. \end{aligned}$$

Если известны объем раствора и его плотность, то массовую долю растворенного вещества можно рассчитать, пользуясь уравнением:

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V\rho}, \quad (6.5)$$

где V — объем раствора, мл; ρ — плотность раствора, г/мл.

Молярная концентрация — отношение количества растворенного вещества B (моль) к массе m (кг) растворителя Y ,

$$b(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})m(\text{Y})}. \quad (6.6)$$

Например, молярная концентрация раствора, приготовленного из 2 г КОН и 200 г H_2O , равна

$$b(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})m(\text{H}_2\text{O})}; \quad b(\text{KOH}) = \frac{2}{56 \cdot 0,2} = 0,18 \text{ моль/кг}.$$

Титр — отношение массы (г) растворенного вещества B к объему раствора V (мл):

$$T(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V}. \quad (6.7)$$

Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na_2CO_3 , равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V}; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл.}$$

6.3. Значение растворов в химии и биологии

Большинство химических превращений стремятся проводить в растворах, так как они позволяют осуществлять реакции быстро и в контролируемых условиях. Растворы — это концентрированные среды, в которых реагенты диспергированы до размеров молекул или ионов, и поэтому могут взаимодействовать друг с другом во всем объеме, а не на относительно малой поверхности контакта реагирующих фаз, как в случае грубых механических смесей (горение дров, каменного угля, растворение мыла в воде).

Растворы легко дозируются и перемешиваются.

В биологии роль растворов исключительно велика, так как водные растворы являются естественной средой, в которой развиваются все клеточные процессы. Жизнь возникла в воде. Растения извлекают азот, фосфор, калий и микроэлементы из водных растворов почвы. Почва без воды мертва.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Чем отличаются молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента?
2. При приготовлении питательного раствора для гидропонного выращивания растений в 940 г воды растворили 40 г нитрата калия и 20 г гидрофосфата калия. Вычислите массовую долю (%) каждого из растворенных веществ.
3. Для протравливания клубней картофеля перед посадкой используют раствор сульфата меди с массовой долей CuSO_4 , равной 0,02%. Сколько граммов медного купороса, содержащего 95% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нужно взять для приготовления 10 л такого раствора? Плотность раствора принять равной 1 г/мл.
4. Сколько граммов нитрата натрия содержится в 250 мл раствора, молярная концентрация которого 1 моль/л?
5. Чему равна молярная концентрация эквивалента серной кислоты в растворе, 2 л которого содержат 98 г H_2SO_4 , если кислота вступает в реакцию, в результате которой образуется гидросульфат натрия?
6. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты, если в 1 л его содержится 36,5 г HCl .

РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Отличие сильных электролитов от слабых. Типы сильных электролитов.

Гидратация ионов. Первичная и вторичная гидратные оболочки. Кристаллогидраты.

Активность, коэффициенты активности.

Произведение растворимости и термодинамика растворения сильных электролитов.

Значение растворов сильных электролитов в химии, биологии, геохимии.

7.1. Диссоциация сильных электролитов

Электролитическая диссоциация — распад молекул или кристаллов растворяемого вещества на катионы и анионы.

Экспериментальное и теоретическое обоснование существования свободных ионов в растворах дал шведский ученый С. Аррениус в 1886 г. Однако в его работах не был раскрыт механизм диссоциации веществ. Крупный вклад в развитие теории электролитической диссоциации внес русский ученый И. А. Каблуков, который установил, что причина распада растворяемых веществ на ионы заключается в их взаимодействии с молекулами растворителя — *сольватации*.

Вещества, молекулы и кристаллы которых в растворе вследствие электролитической диссоциации распадаются на ионы, называют электролитами.

Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток. По способности к электролитической диссоциации различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты — это вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы.

Растворы сильных электролитов содержат частицы только одного типа: гидратированные ионы (катионы и анионы). Закономерности процессов взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом, полученные при изучении растворов

сильных электролитов, справедливы и при рассмотрении поведения ионов в растворах слабых электролитов.

Понятие «сильный электролит» относительно. Оно характеризует не только растворимое вещество, но и растворитель. Например, хлороводород, растворенный в воде, — сильный электролит, а хлороводород, растворенный в безводной уксусной кислоте, — слабый электролит.

По отношению к воде сильными электролитами являются следующие группы веществ:

- почти все простые соли. Исключения: $ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, CdI_2 , $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(NCS)_3$;
- многие соли с комплексными ионами (см. гл. 13). Например, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$;
- сильные кислоты: марганцовая $HMnO_4$, хлорная $HClO_4$, азотная HNO_3 , хлороводородная HCl , бромоводородная HBr , иодоводородная HI , серная H_2SO_4 (по первой ступени диссоциации);
- сильные основания: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $CsOH$, $RbOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Гидратация. Причиной электролитической диссоциации электролитов в водных растворах является гидратация.

Гидратация — взаимодействие веществ с молекулами воды.

Она обусловлена диполь-дипольным, ион-дипольным взаимодействием, образованием координационных и реже водородных связей.

В результате гидратации образуются гидратированные ионы.

Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам (катионам и анионам) с большим радиусом. В случае слабой гидратации ионы только ориентируют диполи воды, ориентация не превращается в химическую связь, число ориентированных молекул воды постоянно меняется, диполи воды быстро выходят из контакта с ионом, замещаются другими и имеют малое время жизни в гидратной оболочке. Энергия Гиббса слабой гидратации невелика (табл. 7.1).

Сильная гидратация характерна для многозарядных катионов с малым радиусом и проявляется в образовании двух гидратных оболочек (рис. 7.1). В первичной оболочке, которая на рисунке заключена внутри пунктирной линии, ориентация диполей воды перерастает в химическую связь. Время жизни молекул воды в ней может достигать нескольких часов. Во вторич-

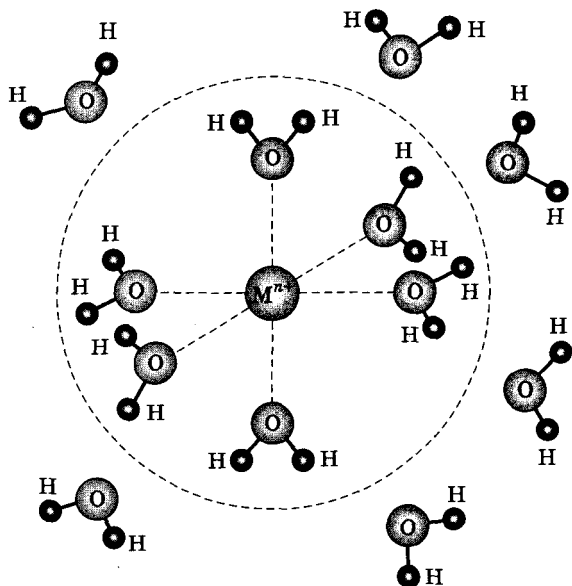


Рис. 7.1. Структура гидратированного катиона при сильной гидратации

ной гидратной оболочке молекулы воды так же, как при слабой гидратации, только ориентированы относительно первичной гидратной оболочки, которую можно рассматривать как крупный катион (аквакатион). Время жизни молекул во вторичной гидратной оболочке составляет доли секунды.

В целом сильная гидратация сопровождается большими изменениями энергии Гиббса (см. табл. 7.1).

Таблица 7.1. Сравнение характеристик сильно- и слабогидратированных ионов

Характеристика	Слабогидратированные ионы		Сильногидратированные ионы	
	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Радиус иона в кристаллах, пм (1 пм = 10 ⁻¹² м)	116	152	67,5	75,5
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке, с	1,2 · 10 ⁻⁹	8,0 · 10 ⁻¹⁰	0,5	Часы
ΔG _{гидратации} , кДж/моль	-406	-331	-4570	-4380

Если гидратная вода сильно удерживается ионами, то из пересыщенных водных растворов выпадают не простые соли, содержащие только катион и анион, а так называемые *кристаллогидраты*. В них на каждый ион соли приходится строго определенное число молекул воды. В кристаллогидратах часто сохраняется первичная гидратная оболочка. Примерами могут служить $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в кристаллических решетках которых каждый катион окружен шестью молекулами воды.

Если сушкой при высоких температурах часть кристаллизационной воды удалить, соль будет поглощать влагу из воздуха. Такое свойство, *гигроскопичность*, проявляет CaCl_2 . Эта соль, поглощая из воздуха воду, образует раствор.

7.2. Коэффициенты активности

Ион в водном растворе находится в гидратированном состоянии. С ростом концентрации изменяется взаимодействие иона с молекулами воды и с соседними ионами.

Рассмотрим интервал концентраций от 10^{-3} до 10 моль/л. Рассчитаем, сколько молекул воды приходится на каждый ион, образующийся при диссоциации сильного электролита типа HCl в миллимолярном (0,001 моль/л) и десятимолярном (10 моль/л) растворах. Каждая молекула HCl при растворении в воде распадается на катион H^+ и хлорид-ион Cl^- , поэтому суммарная концентрация катионов и анионов в миллимолярном растворе составит $2 \cdot 0,001$ моль/л, а в десятимолярном — $2 \cdot 10$ моль/л. Количество воды $n(\text{H}_2\text{O})$, содержащейся в миллимолярном растворе, легко рассчитать, если пренебречь небольшим вкладом электролита в общую массу раствора, т. е. если полагать, что вся масса раствора (1000 г) состоит только из воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O},$$

где $m(\text{H}_2\text{O})$ — масса воды; $M(\text{H}_2\text{O})$ — молярная масса воды.

Теперь легко рассчитать, что на 1 ион в 0,001 М растворе приходится $55,5 / (2 \cdot 0,001) \approx 28\,000$ молекул воды. Любые два иона в таком растворе разделены многослойной толщей молекул воды.

В 10 М растворе хлороводородной кислоты, 1 л которого имеет массу 1150 г, на долю растворенного HCl приходится 365 г.

Масса воды $m(\text{H}_2\text{O})$ в 1 л такого раствора равна $1150 - 365 = 785$ г, а количество воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{785}{18} \approx 43,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}.$$

На 1 ион в десятимолярном растворе приходится $43,5/(2 \cdot 10) \approx 2$ молекулы воды. Это совершенно другое окружение, чем в миллимолярном растворе, во-первых, потому, что уже не может существовать вторичная гидратная оболочка, так как все молекулы воды прочно соединены с ионами, а во-вторых, катионы и анионы сближаются настолько, что их кулоновское взаимодействие становится очень сильным.

Вследствие электростатического взаимодействия в растворах любых концентраций вблизи катиона находятся преимущественно анионы, а вблизи аниона — катионы. Взаимное расположение ионов разного знака в растворе таково, что каждый из них как бы окружен атмосферой, движущимся роem противоположных по заряду ионов. При изменении концентрации раствора меняются строение ионной атмосферы и химическая активность ионов. В разбавленных растворах увеличение числа ионов в единице объема мало сказывается на их взаимодействии с водой и друг с другом, и концентрация ионов может служить мерой их химической активности. С ростом концентрации проявляются электростатические силы, связывающие ионы, и химическая активность ионов становится меньше, чем их концентрация. В области очень высоких концентраций сказывается дегидратация, освобождение иона от гидратной оболочки и активность его снова растет.

Закон действующих масс не учитывает взаимодействия ионов, поэтому в растворах сильных электролитов должно наблюдаться нарушение этого закона. Используя выражения (3.6) и (4.1) для описания поведения растворов сильных электролитов, нужно эти уравнения преобразовать таким образом, чтобы учитывались зависимости констант равновесия и скоростей реакций не только от концентраций, но и от сил межоионного и ион-дипольного взаимодействий. Однако общая теория растворов, которая позволяла бы теоретически учесть все виды внутренних взаимодействий в растворах при любых концентрациях, пока еще не создана. Поэтому был выбран другой путь: в выражениях (3.6) и (4.1) по предложению американского физикохимика Г. Льюиса (1905) концентрации заменены активностями.

Активность молекул или ионов — это их эффективная концентрация, в соответствии с которой молекулы или ионы проявляют себя в химических и физических процессах.*

Значения активностей должны быть такими, чтобы при их подстановке сохранялась справедливость закона действующих масс. После замены концентраций активностями уравнение (3.6) принимает вид

$$v = k a_A^a a_B^b, \quad (7.1)$$

где v — скорость реакции; k — константа скорости реакции; a_A и a_B — активности реагентов А и В.

После такой же замены уравнение (4.1) принимает вид

$$K = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}, \quad (7.2)$$

где K — константа равновесия; a_A , a_B и a_D , a_G — активности реагентов и продуктов реакции.

Связь между концентрацией c и активностью a осуществляется с помощью *коэффициента активности* f :

$$a = fc. \quad (7.3)$$

Следует отметить, что ни активность, ни коэффициент активности не раскрывают сути сложных взаимодействий в растворах и их используют лишь для того, чтобы сохранить простую, удобную и привычную форму записи выражений закона действующих масс и ряда других важных закономерностей.

В настоящее время теоретический расчет коэффициентов активности возможен только для очень разбавленных растворов, где преобладает наиболее простой тип электростатического взаимодействия между ионами. Для концентрированных растворов, имеющих концентрации, используемые на практике, определение коэффициентов активности производится экспериментально. Ниже приведены коэффициенты активности для растворов хлороводородной кислоты и гидроксида калия, определенные экспериментально в широком диапазоне концентраций:

c , моль/л	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
f (HCl)	1	0,965	0,904	0,796	0,851	25,2
f (KOH)	1	0,965	0,905	0,798	0,762	15,8

* Из этого определения следует, что понятие «активность» применимо не только к электролитам, но и к неэлектролитам.

Следует отметить, что здесь приведены так называемые *средние коэффициенты активности* f_{\pm} , одинаковые для катионов и анионов электролита. Применять такие коэффициенты активности, не отражающие индивидуальные свойства ионов, приходится потому, что определять коэффициенты активности для каждого сорта ионов в растворе очень трудно.

Зависимости коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентраций их растворов изображены и на рис. 7.2, из которого видно, что в области очень малых концентраций (меньше 0,01 моль/кг H_2O) коэффициенты активности всех электролитов стремятся к единице. С ростом концентрации они уменьшаются и при концентрациях от 0,1 до 1 моль/кг H_2O имеют минимальные значения. В области высоких концентраций коэффициенты активности снова увеличиваются.

Из рис. 7.2 также видно, что характер зависимости f_{\pm} от концентрации сильно различается для одно-однозарядных электролитов типа HCl , KOH , $HClO_4$, $LiNO_3$, диссоциирующих с образованием однозарядного катиона и однозарядного аниона, и двух-однозарядных электролитов типа $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$, диссоциирующих с образованием двухзарядного катиона и двух однозарядных анионов. При одинаковых концентрациях электролитов в растворах коэффициенты активности всех одно-однозарядных электролитов имеют почти равные числовые значения, если концентрации не превышают 0,1 моль/кг H_2O . Коэффициенты активности двух-однозарядных электролитов в этих условиях заметно отличаются от f_{\pm} одно-однозарядных электролитов, но близки между собой. Из этого можно заключить, что для расчета коэффициентов активности в качестве характеристики раствора нужно пользоваться не концентрацией электролита в растворе, а другой величиной, отражающей концентрации всех сортов ионов в растворе и их заряды. Такой характеристикой является ионная сила раствора.

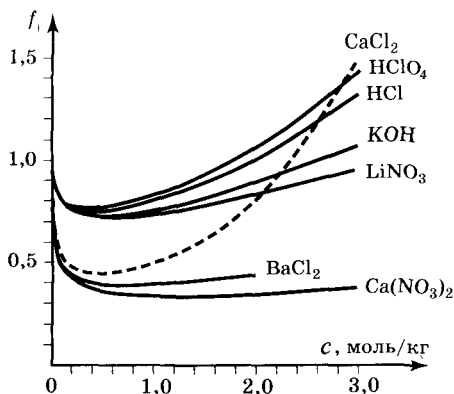


Рис. 7.2. Зависимость коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентрации их растворов

Ионная сила I — это полусумма произведений концентраций каждого из сортов ионов c_i на квадрат заряда иона данного сорта:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (7.4)$$

Пользуясь ионной силой раствора, можно теоретически рассчитать коэффициенты активности достаточно разбавленных растворов (до концентраций 0,01 моль/л) при 25 °С с помощью уравнения

$$\lg f_{\pm} = -0,509 z_{\text{Кт}} z_{\text{Ан}} \sqrt{I}, \quad (7.5)$$

где $z_{\text{Кт}}$ — заряд катиона; $z_{\text{Ан}}$ — заряд аниона.

7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде

Многие сильные электролиты — соли и основания — образуют ионные кристаллы. В этих кристаллах катионы и анионы связаны электростатическими силами и образуют пространственные решетки, в которых каждый катион контактирует с определенным числом анионов, и наоборот. Геометрия этой структуры очень строга: каждый ион находится в совершенно определенном месте решетки. Примером такой структуры является ионная решетка NaCl, в которой каждый из ионов Na^+ и Cl^- окружен шестью ионами противоположного знака. Энергии образования ионных решеток из свободных ионов имеют очень большие значения. Кристаллическая решетка может быть разрушена только в процессе, который переводит ионы в энергетически более выгодное состояние. Часто таким более выгодным состоянием является состояние гидратированного иона в водном растворе. Иными словами, *ионные кристаллы растворимы, если сумма энергий гидратации ионов близка по абсолютному значению к энергии образования кристалла из ионов или превышает ее.*

Однако предсказать, как будет растворяться данное вещество на основании теоретического расчета нередко трудно из-за отсутствия термодинамических данных. Поэтому полезно запомнить, что хорошо растворимы следующие группы солей:

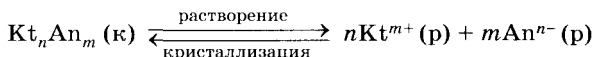
- соли, образованные катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , H^+ (кислые соли) (исключения: LiF , Li_2SO_4 , Li_3PO_4);
- все соли, образованные анионами NO_3^- , CH_3COO^- ;
- почти все сульфаты (исключения: BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4);

- почти все хлориды, бромиды, иодиды (исключения: AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CuI , PbCl_2 , PbI_2 , Hg_2Cl_2 , BiI_3).

Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе.

7.4. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований

Процесс растворения ионных кристаллов Kt_nAn_m является обратимым:



После достижения равновесия скорость растворения становится равной скорости обратного процесса — кристаллизации. В состоянии равновесия достигается наибольшая при данной температуре равновесная концентрация, называемая *растворимостью* или *концентрацией насыщенного раствора*. Это равновесие может быть описано с помощью закона действующих масс:

$$K = \frac{a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m}{a_{\text{Kt}_n\text{An}_m}}. \quad (7.6)$$

Учитывая, что активность твердого вещества — постоянная величина, уравнение (7.6) можно переписать в следующем виде:

$$K a_{\text{Kt}_n\text{An}_m} = a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m, \quad (7.7)$$

где произведение $a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m$ является постоянной величиной, так как оно равно произведению двух постоянных: K и $a_{\text{Kt}_n\text{An}_m}$.

Произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с осадком, есть постоянная величина, которая называется произведением растворимости и обозначается ПР.

В достаточно разбавленных растворах межйонным взаимодействием можно пренебречь и считать, что активности ионов равны их равновесным концентрациям:

$$\text{ПР} = [\text{Kt}^{m+}]^n [\text{An}^{n-}]^m. \quad (7.8)$$

Например, для ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ произведение растворимости равно:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Выведем уравнение, позволяющее рассчитывать растворимость по числовому значению произведения растворимости. Для этого концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе выразим через растворимость s электролита Kt_nAn_m :

$$[Kt^{m+}] = ns, \quad (7.9)$$

$$[An^{n-}] = ms. \quad (7.10)$$

После подстановки выражений (7.9) и (7.10) в уравнение (7.8) получаем

$$ПР = (ns)^n(ms)^m = n^n m^m s^{n+m}. \quad (7.11)$$

Отсюда

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}}. \quad (7.12)$$

Например, для ортофосфата кальция

$$s = \sqrt[3+2]{\frac{ПР}{3^3 \cdot 2^2}}.$$

В приведенном методе расчета растворимости малорастворимых сильных электролитов не принимаются во внимание гидролиз (см. гл. 8) и комплексообразование (см. гл. 13), в результате которых растворимость может возрастать. Поэтому растворимости, рассчитанные с помощью уравнения (7.12), могут отличаться от растворимостей, определенных экспериментально.

7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов

Химическая сущность образования растворов сильных электролитов состоит в разрушении кристаллических ионных решеток и образовании гидратированных ионов, равномерно распределенных в объеме растворителя. Кристаллы сильных электролитов и гидратированные катионы и анионы имеют собственные термодинамические характеристики.

Рассмотрим для примера равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимого хлорида серебра. Ниже приведены соответствующие значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$, $\Delta H_{f, 298}^\circ$ и S_{298}° для $AgCl$ и ионов Ag^+ и Cl^- в водном растворе.

Уравнение реакции	$AgCl(к) \rightleftharpoons Ag^+(р) + Cl^-(р)$		
$\Delta G_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-109,54	+77,1	-131,29
$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-126,78	+105,75	-167,07
S_{298}° , Дж/(моль · К)	+96,23	+73,39	+56,74

Из этих данных можно рассчитать термодинамические характеристики растворения 1 моль хлорида серебра в воде:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{растворения}}^{\circ} &= 77,1 - 131,29 - (-109,54) = 55,35 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta H_{\text{растворения}}^{\circ} &= 105,75 - 167,07 - (-126,78) = 65,46 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta S_{\text{растворения}}^{\circ} &= 73,39 + 56,74 - (+96,23) = 33,90 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К),} \\ -T\Delta S_{\text{растворения}}^{\circ} &= -298,15 \cdot 33,90 = -10\,107 \text{ Дж/моль} = \\ &= -10,11 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Используя $\Delta G_{\text{растворения}}^{\circ}$, можно рассчитать ПР:

$$\begin{aligned}\lg \text{ ПР} &= \frac{\Delta G_{\text{растворения}}^{\circ}}{2,3RT}; & (7.13) \\ \lg \text{ ПР} &= \frac{55350}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298,15} = 9,71, \\ \text{ПР} &= 10^{-9,71} = 1,94 \cdot 10^{-10}.\end{aligned}$$

Уравнение (7.13) аналогично уравнению (5.15), так как произведение растворимости является константой равновесия для обратимого процесса растворения.

В табл. 7.2 приведены результаты расчета термодинамических характеристик для некоторых сильных электролитов, су-

Таблица 7.2. Термодинамические характеристики растворения сильных электролитов при 298 К (25 °С)

Реакция	ΔG° , кДж моль	ΔH° , кДж моль	ΔS° , Дж моль · К	$-T\Delta S^{\circ}$, кДж моль
$\text{NaCl(к)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	-8,98	+3,75	+42,72	-12,73
$\text{NaNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-7,42	+19,02	+88,72	-26,44
$\text{AgNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-0,79	+22,89	+79,46	-23,68
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	-0,99	-5,26	-14,33	+4,27
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+2,81	+76,54	+247,42	-73,73
$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 3\text{Na}^+(\text{р}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{р})$	+14,49	-62,78	-259,30	+77,27
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+6,81	+20,09	+44,56	-13,28
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+8,16	+12,18	+13,5	-4,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+22,45	-2,48	-83,66	+24,93
$\text{BaSO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+56,94	+25,59	-105,2	+31,35
$\text{AgCl}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	+55,35	+65,46	+33,9	-10,11

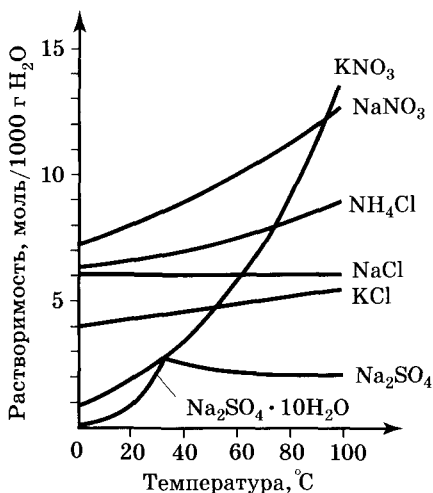


Рис. 7.3. Зависимость растворимости некоторых сильных электролитов от температуры

образует кристаллогидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Напротив, низкая растворимость (ниже 0,001 моль/л) связана со значительным эндотермическим эффектом в сочетании с умеренным энтропийным вкладом, знак которого мало влияет на положительную величину ΔG° .

При повышении температуры растворимость всех солей, $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которых больше нуля, увеличивается (рис. 7.3) в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку растворение NaCl — процесс с небольшим эндотермическим эффектом, растворимость NaCl слабо зависит от температуры.

Кривая температурной зависимости растворимости сульфата натрия имеет излом при 32,4 °С. Это связано с превращением при этой температуре кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в безводный сульфат натрия. Растворение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — эндотермический процесс (см. табл. 7.2), поэтому с ростом температуры его растворимость увеличивается до 32,4 °С. Растворение же Na_2SO_4 характеризуется небольшой отрицательной энтальпией, поэтому при повышении температуры его растворимость медленно уменьшается.

ущественно различающихся своей растворимостью. Анализ этой таблицы позволяет сделать следующие выводы: высокая растворимость (выше 0,1 моль/л) чаще всего обусловлена значительным отрицательным вкладом $-\Delta S^\circ$, который и определяет или отрицательное, или небольшое положительное значение $\Delta G^\circ_{\text{растворения}}$. Лишь изредка высокая растворимость сопровождается экзо-термическим эффектом растворения. Это относится к солям, образующим кристаллогидраты. Приведенный в табл. 7.2 Na_3PO_4 , $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которого составляет $-62,78$ кДж/моль, обра-

7.6. Значение сильных электролитов в природе

Сильные электролиты широко распространены в природе. Благодаря способности диссоциировать в водных растворах нацело даже сравнительно небольшое содержание сильного электролита, растворенного в воде, создает заметную концентрацию гидратированных ионов, вследствие чего резко изменяются физические и химические свойства воды, раствор приобретает биологическую и геохимическую активность.

В неживой природе миграция важнейших катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) происходит в виде водных растворов сильных электролитов. Минеральный состав морской воды, воды рек и озер, грунтовых вод, почвенных растворов определяется главным образом растворенными в них гидратированными ионами сильных электролитов.

Растения и животные усваивают биологически активные элементы и используют их в своем метаболизме в виде гидратированных ионов, большая часть которых также образуется в результате диссоциации сильных электролитов.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения диссоциации следующих сильных электролитов, используемых в качестве минеральных удобрений: хлорид калия, нитрат аммония, нитрат кальция, сульфат калия.
2. Вычислите суммарную концентрацию всех ионов в растворе, содержащем 0,1 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и ионную силу этого раствора.
3. Одной из причин непроизводительного использования фосфорных удобрений является образование чрезвычайно малорастворимых фосфатов железа FePO_4 и алюминия AlPO_4 . Запишите выражения закона действующих масс для процесса растворения этих солей. Вычислите их растворимости, если $\text{PP}_{\text{AlPO}_4} = 1,7 \cdot 10^{-19}$, а $\text{PP}_{\text{FePO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-26}$. Сравните их с растворимостью фосфата кальция, $\text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,0 \cdot 10^{-25}$.
4. Назовите растворы сильных электролитов, которые существуют в природе.
5. Вычислите молярную концентрацию каждого иона и ионную силу минеральной воды «Нарзан», содержащей (мг/л): HCO_3^- — 2000, SO_4^{2-} — 900, Cl^- — 200, Ca^{2+} — 600, Mg^{2+} — 200, Na^+ — 200, K^+ — 100.
6. В чем различие между слабой и сильной гидратацией?

РАСТВОРЫ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Типы слабых электролитов.

Константы и степени диссоциации слабых электролитов. Термодинамика реакций диссоциации слабых электролитов.

Вода как слабый электролит. Водородный и гидроксильный показатели растворов. Способы измерения водородного показателя.

Буферные растворы.

Гидролиз солей. Типы гидролиза, константы и степени гидролиза солей. Термодинамика гидролиза.

Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии и геохимии.

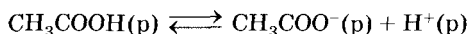
8.1. Диссоциация слабых электролитов

Слабые электролиты — это электролиты, которые в растворе неполностью диссоциируют на ионы.

Свойства растворов слабых электролитов в значительной степени обусловлены существующим в них равновесием между непродиссоциировавшими молекулами и ионами, которые образуются в результате частичной диссоциации молекул.

Реакция диссоциации слабых электролитов описывается законом действующих масс и характеризуется константой и степенью диссоциации.

Константа диссоциации. Типичным слабым электролитом является уксусная кислота CH_3COOH , в водном растворе которой одновременно находятся непродиссоциировавшие молекулы, ацетат-ионы CH_3COO^- и катионы H^+ :



Учитывая, что в растворе уксусной кислоты преобладают непродиссоциировавшие молекулы (т. е. равновесие реакции диссоциации смещено влево), а концентрации ионов невелики, можно пренебречь небольшим отличием коэффициентов активности f_{\pm} от единицы и получить следующее выражение закона действующих масс для реакции диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (8.1)$$

где K — константа равновесия, которую для реакций диссоциации называют *константой диссоциации* или *константой ионизации*; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — равновесные концентрации ацетат-ионов, катионов водорода и молекул уксусной кислоты.

Степень диссоциации. Еще одной характеристикой процесса электролитической диссоциации слабого электролита является степень диссоциации, которую обозначают греческой буквой α .

Степень диссоциации — отношение концентрации продиссоциировавших на ионы молекул слабого электролита к их исходной концентрации в растворе:

$$\alpha = \frac{c_{\text{дис}}}{c}, \quad (8.2)$$

где $c_{\text{дис}}$ — концентрация продиссоциировавших молекул; c — исходная концентрация слабого электролита.

В отличие от константы диссоциации степень диссоциации зависит от концентрации слабого электролита. С ростом концентрации она стремится к нулю, а при уменьшении концентрации — к единице.

Закон разведения Оствальда. Этот закон устанавливает взаимосвязь между константой и степенью диссоциации. Он был выведен немецким физикохимиком В. Оствальдом в 1888 г.

Для вывода этого закона выразим все равновесные концентрации, входящие в уравнение (8.1), через степень диссоциации и исходную концентрацию.

Из уравнения диссоциации уксусной кислоты видно, что концентрации катионов водорода и ацетат-ионов равны концентрации продиссоциировавших молекул:

$$c_{\text{дис}} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

а из уравнения (8.2) следует, что концентрация продиссоциировавших молекул может быть выражена как произведение степени диссоциации и исходной концентрации:

$$c_{\text{дис}} = \alpha c. \quad (8.3)$$

Следовательно, равновесные концентрации ионов в растворе уксусной кислоты тоже равны этому произведению:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c. \quad (8.4)$$

Равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул уксусной кислоты меньше ее исходной концентрации на величину $c_{\text{дис}}$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - c_{\text{дис}}. \quad (8.5)$$

Подставляя выражение $c_{\text{дис}}$ из уравнения (8.3), получаем

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - \alpha c = c(1 - \alpha).$$

В уравнении (8.1) заменяем равновесные концентрации на их выражения через степень диссоциации и исходную концентрацию:

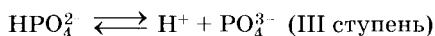
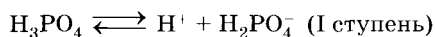
$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)}.$$

После сокращения числителя и знаменателя на c получаем математическое выражение *закона разведения Оствальда*:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (8.6)$$

8.2. Типы слабых электролитов

Слабые кислоты. Большая часть неорганических и почти все органические кислоты — слабые электролиты, например азотистая HNO_2 , угольная H_2CO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , ортокремниевая H_4SiO_4 , муравьиная НСООН , щавелевая HOOC—COOH . Многие слабые кислоты являются многоосновными, т. е. содержат два или более катионов H^+ , способных отщепляться в водном растворе. Диссоциация таких слабых кислот происходит ступенчато: катионы H^+ отщепляются не все сразу, а последовательно, по одному:



На каждой ступени диссоциации слабой многоосновной кислоты устанавливается равновесие, которое характеризуется своей константой равновесия (константой диссоциации). Например, для ортофосфорной кислоты константы выражаются следующими соотношениями:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3} \quad (\text{I ступень}) \quad (8.7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8} \quad (\text{II ступень}) \quad (8.8)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12} \quad (\text{III ступень}) \quad (8.9)$$

Следует отметить, что константа диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени K_1 описывает процесс диссоциации молекул H_3PO_4 , а константы K_2 и K_3 — реакции диссоциации дигидрофосфат-иона $H_2PO_4^-$ и гидрофосфат-иона HPO_4^{2-} соответственно.

Слабые основания. К ним относятся некоторые неорганические и органические основания, например NH_4OH^* , $Mg(OH)_2$, CH_3NH_2 . Многокислотные слабые основания, т. е. основания, молекулы которых могут отщеплять два или более гидроксидионов OH^- , диссоциируют ступенчато. Каждая из ступеней диссоциации слабых многокислотных оснований характеризуется своей константой диссоциации.

Амфотерные электролиты (амфолиты). Это слабые электролиты, способные проявлять свойства как слабых кислот, так и слабых оснований в зависимости от природы вещества, с которым они вступают в кислотно-основную реакцию. Один и тот же амфолит, взаимодействуя с сильной кислотой, реагирует как слабое основание, а в реакции с сильным основанием ведет себя как слабая кислота. Амфотерными электролитами являются гидроксиды некоторых металлов, например $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, и α -аминокислоты, например глицин $CH_2(NH_2)COOH$ и аланин $CH_3CH(NH_2)COOH$. Вода, которая способна как присоединять протоны, так и отщеплять их, также относится к амфолитам.

Некоторые средние соли. Подавляющее большинство солей — сильные электролиты. Лишь немногие соли, проявляя свойства слабых электролитов, диссоциируют обратимо и в несколько ступеней. К их числу относятся хлорид цинка $ZnCl_2$, иодид цинка ZnI_2 , хлорид кадмия $CdCl_2$, иодид кадмия CdI_2 , хлорид ртути (II) $HgCl_2$, цианид ртути(II) $Hg(CN)_2$ и тиоцианат железа(III) $Fe(NCS)_3$.

8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах

Диссоциация слабых электролитов в водных растворах почти всегда является слабо эндотермической и редко — очень слабо экзотермической реакцией (табл. 8.1): ΔH° этих реакций имеют

* Молекул NH_4OH не существует. Однако по традиции этой формулой обозначают водный раствор аммиака, проявляющий свойства слабого однокислотного основания.

небольшие положительные или очень малые отрицательные значения. Исключение составляет диссоциация воды, для которой ΔH° составляет +55,8 кДж/моль. Этот тепловой эффект наглядно проявляется в ощутимом нагреве растворов при нейтрализации концентрированных растворов кислот концентрированными растворами оснований, т. е. в процессе, обратном диссоциации воды. Если сравнить вклады в $\Delta G_{\text{дис}}^\circ$ энтальпийного и энтропийного слагаемых, то они оказываются в целом соизмеримыми по абсолютным значениям, причем диссоциация слабых электролитов всегда сопровождается уменьшением энтропии. Это объясняется тем, что в результате диссоциации слабых электролитов образуются гидратированные ионы, гидратные оболочки которых включают в свой состав молекулы воды,

Таблица 81. Термодинамические характеристики диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 298 К (25 °С)

Реакция	pK	$\Delta G_{\text{дис}}^\circ$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{дис}}^\circ$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{дис}}^\circ$ Дж/моль·К	$-T\Delta S_{\text{дис}}^\circ$ кДж/моль
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	+13,99	+79,87	+55,81	-80,7	+24,06
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	+4,75	+27,16	+5,40	-73,0	+21,76
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	+6,35	+36,27	+10,9	-85	+25,37
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	+10,36	+59,12	+15,9	-145	+43,22
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	+2,16	+12,34	-5,52	-60	+17,86
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	+7,20	+41,06	+1,25	-134	39,81
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	+11,90	+67,92	+11,9	-188	+56,02
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	+3,18	+18,15	-7,03	-84	25,18
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	+1,99	+11,35	-20,55	-107,1	-31,90
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	+7,03	+40,13	+26,94	-44,3	+13,19
$\text{AlOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	+9,71	+55,44	+8,71	-156,7	+46,73
$\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	+11,51	+65,69	+29,01	-123,1	+36,68
$\text{CdOH}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	+3,72	+21,27	+1,01	-68	+20,26
$\text{HgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	+10,42	+59,45	+25,56	-113,7	+33,89

Примечание. Символ p обозначает $-\lg$.

Таблица 8.2. Изменение ионного произведения воды и констант диссоциации слабых кислот в зависимости от температуры

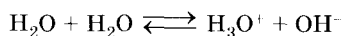
Температура, °С	$K_w \cdot 10^{14}$	$K_{\text{HCOOH}} \cdot 10^4$	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5$
0	0,114	1,638	1,657
10	0,292	1,728	1,729
20	0,681	1,765	1,753
30	1,469	1,768	1,750
40	2,918	1,716	1,703
50	5,474	1,650	1,633
60	9,614	1,551	1,542
100	55,0	—	—

которые до этого процесса были свободными, а уменьшение числа частиц в реакции всегда сопровождается падением энтропии.

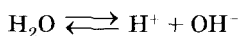
Константы диссоциации слабых электролитов с ростом температуры, как правило, сначала слабо увеличиваются, а затем, после достижения максимума, слабо уменьшаются (табл. 8.2). Такая температурная зависимость объясняется влиянием двух противоположно направленных воздействий. С одной стороны, диссоциация слабых электролитов — почти всегда слабо эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры должно вызывать небольшое смещение равновесия в сторону усиления диссоциации. С другой стороны, при увеличении температуры снижается диэлектрическая проницаемость воды, разделяющей ионы в растворе, вследствие чего усиливается обратный процесс — соединение ионов. В области более низких температур преобладает влияние первого фактора, при более высоких температурах — влияние второго фактора. Исключение составляет вода, у которой высокий эндотермический эффект диссоциации приводит к существенному усилению диссоциации с увеличением температуры.

8.4. Ионное произведение воды

Вода — слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ . В результате взаимодействия между молекулами в воде всегда присутствуют гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+):



Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)} \quad (8.10)$$

и ионным произведением воды

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}. \quad (8.11)$$

Связь между константой диссоциации и ионным произведением воды можно установить, если рассчитать молярную концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$. Поскольку подавляющее большинство молекул воды не диссоциирует, их равновесная концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ практически равна общей молярной концентрации воды, которую можно рассчитать, воспользовавшись уравнением (6.1):

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000.$$

Учитывая, что масса 1 л, т. е. 1000 мл, воды равна 1000 г, находим

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18 \cdot 1000} \cdot 1000 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Решив уравнение (8.10) относительно ионного произведения воды

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$$

и подставив вычисленное значение $[\text{H}_2\text{O}]$, получаем

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w};$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При добавлении к воде кислоты концентрация катионов водорода H^+ увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов OH^- в соответствии с принципом Ле Шателье убывает. При добавлении к воде щелочи концентрации ионов изменяются в обратном направлении. *Ионное же произведение воды независимо от изменения концентраций ионов остается при неизменной температуре постоянным.* Постоянство ионного произведения воды позволяет вычислять концентрацию OH^- по числовому значению концентрации H^+ , и наоборот.

Диссоциация воды усиливается с повышением температуры. Как видно из табл. 8.2, в интервале от 0 до 100°C ионное произведение воды увеличивается в 500 раз.

8.5. Водородный показатель

Водородный показатель рН — это отрицательный десятичный логарифм активности катионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (8.12)$$

При небольших концентрациях катионов водорода, когда коэффициент активности f мало отличается от единицы и активность практически равна концентрации, это определение равноценно менее точному:

рН — это отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (8.12, \text{a})$$

Отрицательный десятичный логарифм активности (или концентрации, если она достаточно мала) гидроксид-ионов в растворе называют *гидроксильным показателем*:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \text{ или } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (8.13)$$

Логарифмируя уравнение (8.11) и умножая логарифмы на -1 , получаем

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14. \quad (8.14)$$

Замена отрицательных логарифмов концентраций на их обозначения в виде рН и рОН дает

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (8.15)$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации катионов водорода равны между собой и обе равны 10^{-7} моль/л, поэтому и водородный показатель равен гидроксильному показателю:

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В нейтральных растворах рН равен семи: рН7 — нейтральная среда.

В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

Для примера вычислим рН миллимолярного (0,001 моль/л) раствора хлороводородной кислоты. Это сильная кислота. В водном растворе она полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация катионов водорода в растворе сильной кислоты равна концентрации этой кислоты:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}); [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем рН:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3.$$

В кислых растворах рН меньше семи: $\text{pH} < 7$ — кислая среда.

В щелочных растворах концентрация гидроксид-ионов превышает концентрацию катионов водорода, т. е. она больше 10^{-7} моль/л.

Для примера найдем рН миллимолярного (0,001 моль/л) раствора гидроксида калия. Это сильное основание. В водном растворе оно полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация гидроксид-ионов в растворе сильного основания равна концентрации этого основания:

$$[\text{OH}^-] = c(\text{KOH}); [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем рОН:

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-3} = 3.$$

Так как сумма рН и рОН равна 14 [см. уравнение (8.15)], то рН можно найти как разность:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \text{pH} = 14 - 3 = 11.$$

В щелочных растворах рН больше семи: $\text{pH} > 7$ — щелочная среда.

Следует обратить внимание, что в обоих примерах расчета рН не учитывалось отличие концентрации от активности. Это допустимо, потому что для достаточно разбавленных, а именно такими и являются миллимолярные растворы хлороводородной кислоты и гидроксида калия, коэффициенты активности мало отличаются от единицы. Приведенные в разделе 7.2 числовые значения $f(\text{HCl}) = f(\text{KOH}) = 0,965$. При более высоких концентрациях сильных электролитов точный расчет рН невозможен без учета коэффициентов активности. Если известны значения концентрации катионов водорода и коэффициента активности, то водородный показатель можно рассчитать, пользуясь следующим уравнением:

$$\text{pH} = -\lg \{a[\text{H}^+]\}. \quad (8.16)$$

Пределы изменения рН водных растворов определяются растворимостью кислот и щелочей в воде и коэффициентами активности в концентрированных растворах кислот и щелочей.

Нижний предел рН лежит около значения для 10 М раствора HCl, имеющего коэффициент активности 25,2 (см. раздел 7.2). Для этого раствора $pH = -\lg(25,2 \cdot 10) = -2,40$.

Верхний предел рН близок к его значению для 10 М раствора КОН, коэффициент активности которого равен 15,8. Отсюда гидроксильный показатель $pOH = -\lg(15,8 \cdot 10) = -2,20$, а водородный показатель $pH = 14 - (-2,20) = 16,20$.

Диапазоны изменения активности катионов H^+ и рН для растворов с различной реакцией среды представлены ниже:

Среда	Кислая	Нейтральная	Щелочная
a_{H^+} , моль/л	от $10^{2,4}$ до 10^{-7}	10^{-7}	от 10^{-7} до $10^{-16,2}$
рН	от -2,4 до 7	7	от 7 до 16,2

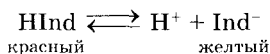
Для точного измерения рН используют специальные приборы — рН-метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды.

Для приблизительного определения рН служат кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы — это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора.

Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в красный цвет, а его анион — в желтый.

Диссоциация кислотно-основных индикаторов, которые являются слабыми электролитами, подчиняется закону действующих масс. Например, индикатор метиловый оранжевый является слабой кислотой, в его растворе устанавливается равновесие между молекулами HInd и анионами Ind⁻:



Эта обратимая реакция характеризуется константой диссоциации индикатора

$$K_{HInd} = \frac{|Ind^-| |H^+|}{|HInd|}. \quad (8.17)$$

Уравнение (8.17) легко преобразовать в форму

$$\frac{|Ind^-|}{|HInd|} = \frac{K_{HInd}}{|H^+|}, \quad (8.18)$$

которая показывает, что отношение концентраций различно окрашенных форм $[\text{Ind}^-]$ и $[\text{HInd}]$ зависит от концентрации $[\text{H}^+]$ и природы индикатора, которая проявляется через константу диссоциации индикатора K_{HInd} .

Содержание индикатора в растворе ничтожно по сравнению с содержанием основных компонентов раствора, поэтому его диссоциация не сказывается на pH раствора. Наоборот, равновесие диссоциации индикатора смещается в зависимости от pH анализируемого раствора. Если индикатор вводится в раствор, в котором $[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}}$, то концентрации различно окрашенных ионной $[\text{Ind}^-]$ и молекулярной $[\text{HInd}]$ форм индикатора становятся равными, и раствор приобретает цвет, промежуточный между цветами, характерными для анионной и молекулярной форм (для метилового оранжевого это оранжевый цвет, средний между красным и желтым). Если концентрация H^+ намного больше, чем K_{HInd} , то окраска раствора будет определяться молекулярной формой индикатора, так как $[\text{HInd}] \gg [\text{Ind}^-]$. Наоборот, если $K_{\text{HInd}} \gg [\text{H}^+]$, то окраска раствора определяется ионной формой индикатора, так как $[\text{Ind}^-] \gg [\text{HInd}]$.

После логарифмирования уравнения (8.18) получаем уравнение

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \quad (8.19)$$

позволяющее определить, при каком pH происходит изменение окраски индикатора, если известна его константа диссоциации.

8.6. Буферные растворы

Буферные растворы — растворы, поддерживающие определенную концентрацию катионов водорода (pH) при разбавлении и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

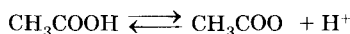
Буферные растворы содержат либо слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, либо слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Буферными свойствами обладают также растворы, содержащие смеси солей слабых многоосновных кислот. Составы некоторых буферных растворов приведены в табл. 8.3.

Действие буферных растворов можно объяснить, используя закон действующих масс. Рассмотрим в качестве примера буферное действие ацетатного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту и ее соль — ацетат натрия. Уксусная кислота и ацетат натрия диссоциируют с образованием ацетат-ионов CH_3COO^- .

Таблица 8.3. Буферные растворы

Буферный раствор	Слабый электролит	Соль слабого электролита
Ацетатный	Уксусная кислота CH_3COOH	Ацетат натрия CH_3COONa
Формиатный	Муравьиная кислота HCOOH	Формиат натрия HCOONa
Аммиачный	Гидроксид аммония NH_4OH	Хлорид аммония NH_4Cl

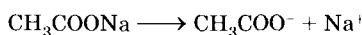
Уксусная кислота — слабый электролит. Ее диссоциация, описываемая уравнением



подчиняется закону действующих масс:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8.20)$$

Ацетат натрия — сильный электролит — в растворе диссоциирует полностью:

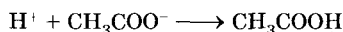


Под влиянием избытка ацетат-ионов CH_3COO^- равновесие диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты — смещается влево, ее диссоциация подавляется. Вследствие незначительной диссоциации уксусной кислоты в буферном растворе ее равновесная концентрация мало отличается от общей концентрации кислоты $c_{\text{кисл}}$, а равновесная концентрация CH_3COO^- мало отличается от концентрации соли $c_{\text{соли}}$. Заменив в уравнении (8.20) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ на $c_{\text{кисл}}$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ на $c_{\text{соли}}$, получаем

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}} \quad (8.21)$$

Так как $K_{\text{кисл}}$ — постоянная величина, то концентрация катионов H^+ зависит только от соотношения концентраций слабой кислоты и ее соли. При разбавлении или концентрировании раствора меняются абсолютные значения концентраций, а их отношение остается неизменным, поэтому при разбавлении и концентрировании концентрация H^+ и pH в буферном растворе не изменяются.

При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества сильной кислоты существенного изменения концентрации H^+ не происходит потому, что подавляющее большинство катионов H^+ , поставляемых в раствор сильной кислотой, связывается ацетат-ионами CH_3COO^- в молекулы уксусной кислоты:



При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества щелочи образующиеся при ее диссоциации гидроксид-ионы взаимодействуют с катионами H^+ . Однако и в этом случае заметного изменения концентрации последних в буферном растворе не происходит, так как их убыль возмещается диссоциацией новых молекул уксусной кислоты.

Аналогично действие любого буферного раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль, а также буферных растворов на основе солей слабых многоосновных кислот.

Добавление больших количеств сильной кислоты или щелочи приводит к потере буферных свойств раствора. Количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи (моль), необходимое для смещения рН 1 л буферного раствора на одну единицу, называется *буферной емкостью*. Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрации компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Буферное действие практически прекращается, когда один из компонентов раствора израсходован примерно на 90%. Разбавление раствора до определенных пределов не влияет заметно на изменение рН, но сильно влияет на буферную емкость.

В табл. 8.4 приведены формулы для расчета концентрации катионов водорода или гидроксид-ионов, а также рН или рОН буферных растворов.

Таблица 8.4. Формулы для расчета характеристик буферных растворов

Тип буферного раствора	$[H^+]$ или $[OH^-]$	рН или рОН
Слабая кислота и ее соль	$[H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$
Слабое основание и его соль	$[OH^-] = K_{\text{осн}} \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}$	$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}$

8.7. Гидролиз солей

Гидролиз соли — это взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабой кислоты или слабого основания.

Типы гидролиза. Можно выделить три типа гидролиза:

- *гидролиз по аниону* происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований.

Например, цианид калия KCN — соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH, испытывает гидролиз по аниону CN⁻;

• *гидролиз по катиону* происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот.

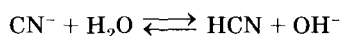
Например, хлорид алюминия AlCl₃ — соль, образованная катионом слабого основания Al(OH)₃ и анионами сильной кислоты HCl, подвергается гидролизу по катиону Al³⁺;

• *гидролиз по катиону и аниону* одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот.

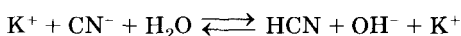
Например, ацетат аммония CH₃COONH₄, который является солью слабой уксусной кислоты CH₃COOH и слабого основания — гидроксида аммония NH₄OH, подвергается гидролизу и по аниону CH₃COO⁻, и по катиону NH₄⁺.

Составление уравнений реакций. Уравнения реакций гидролиза можно составить в трех формах: сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной.

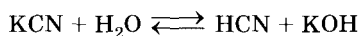
Сокращенная ионная форма наиболее наглядна. Она показывает, какой ион (катион или анион) взаимодействует с водой, какой слабый электролит образуется и какова реакция среды. Например, гидролиз цианида калия заключается во взаимодействии цианид-иона CN⁻ с молекулой воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой циановодородной кислоты и гидроксид-ионы OH⁻, сообщающие раствору щелочную реакцию:



Полная ионная форма отличается от сокращенной ионной наличием в левой и правой частях уравнения химических формул ионов, не претерпевающих в результате гидролиза никаких изменений (в случае гидролиза KCN — это катионы калия). Их называют противоионами или ионами-наблюдателями:



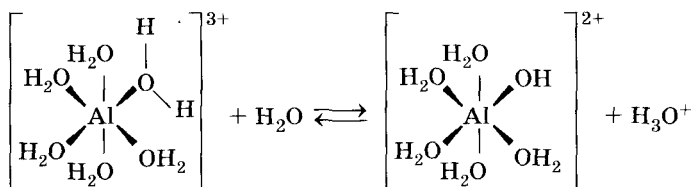
Молекулярную форму легко получить из полной ионной формы, соединяя ионы в молекулы с учетом знаков заряда:



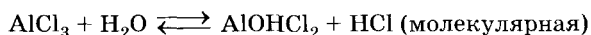
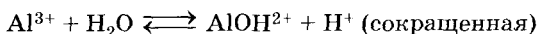
Гидролиз солей с многозарядными ионами. Если соль образована многозарядным анионом слабой кислоты (например, CO₃²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻) или многозарядным катионом слабого ос-

нования (например, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), то гидролиз протекает в несколько стадий (ступенчато).

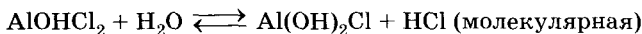
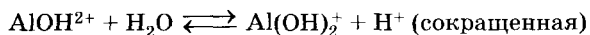
Для примера рассмотрим ступенчатый гидролиз AlCl_3 . Между малым по размеру, но имеющим большой заряд катионом Al^{3+} и молекулами воды происходит интенсивное ион-дипольное взаимодействие, в результате которого молекулы воды не только образуют прочную гидратную оболочку, но и существенно деформируются. Вследствие деформации молекул воды уменьшается их прочность и возрастает способность к диссоциации на ионы OH^- и H^+ . Образующиеся при этом гидроксид-ионы OH^- удерживаются зарядом катиона и остаются в гидратной оболочке, а катионы H^+ могут уходить в объем раствора:



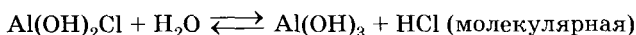
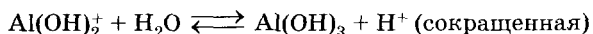
Упрощенно первую стадию гидролиза AlCl_3 можно изобразить уравнениями в сокращенной и полной ионной формах, а также в молекулярной форме:



Диссоциацию второй молекулы воды, входящей в состав гидратной оболочки катиона Al^{3+} , т. е. вторую стадию гидролиза AlCl_3 , можно упрощенно изобразить в сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной формах:



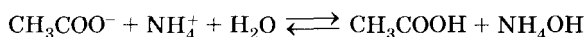
Третья ступень гидролиза AlCl_3 описывается уравнениями:



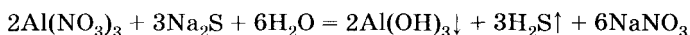
Какая же стадия гидролиза преобладает? В соответствии с принципом Ле Шателье по мере накопления в растворе катио-

нов H^+ диссоциация молекул воды вследствие взаимодействия с катионом Al^{3+} подавляется. Как правило, гидролиз по второй и последующим ступеням происходит в значительно меньшей степени, чем гидролиз по первой ступени. Усилить гидролиз, т. е. сместить равновесие рассматриваемых выше обратимых реакций вправо, можно, удаляя из раствора ионы, определяющие реакцию среды (для гидролиза KCN — это гидроксид-ионы OH^- , для гидролиза $AlCl_3$ — это катионы H^+). Так, если в раствор $AlCl_3$ добавить щелочь, которая нейтрализует катионы H^+ , можно добиться полного превращения $AlCl_3$ в $Al(OH)_3$. Следует отметить, что равновесия в растворах солей алюминия и состав частиц, присутствующих в этих растворах, являются более сложными, чем в приведенных выше уравнениях.

Уравнения реакций гидролиза и по катиону, и по аниону одновременно записываются аналогично рассмотренным реакциям, в которых гидролиз происходит с участием только одного из ионов. Например, уравнение реакции гидролиза ацетата аммония в ионной форме выглядит так:



Необратимый гидролиз. Реакции гидролиза, как правило, обратимы (обратные гидролизу реакции — это реакции нейтрализации слабых кислот и слабых оснований). *Необратимо гидролизуются только те соли, продукты гидролиза которых уходят из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений.* Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакций обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого сульфида алюминия Al_2S_3 при смешении растворов $Al(NO_3)_3$ и Na_2S образуется осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и выделяется газообразный сероводород:



Константа гидролиза. Как и прочие обратимые реакции, обратимые реакции гидролиза подчиняются закону действующих масс и характеризуются константами равновесия. Например, константу равновесия для реакции гидролиза цианида калия записывают так:

$$K = \frac{|HCN||OH^-|}{|CN^-||H_2O|}. \quad (8.22)$$

В выражение этой и любой другой константы равновесия, характеризующей реакцию гидролиза, входит равновесная концентрация воды. В достаточно разбавленных растворах эту величину можно считать постоянной. Если умножить левую

и правую части уравнения (8.22) на $[\text{H}_2\text{O}]$, то в левой части уравнения окажутся две постоянные K и $[\text{H}_2\text{O}]$. Произведение двух постоянных (константы равновесия гидролиза и концентрации воды) называется *константой гидролиза*:

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (8.23)$$

Если в уравнении (8.23) числитель и знаменатель дроби умножить на одну и ту же величину $[\text{H}^+]$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} [\text{OH}^-][\text{H}^+], \quad (8.24)$$

то в числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_W = [\text{OH}^-][\text{H}^+].$$

Отношение трех оставшихся концентраций равно величине, обратной константе диссоциации слабой кислоты HCN:

$$\frac{1}{K_{\text{HCN}}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}. \quad (8.25)$$

Таким образом, константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_{\text{гидр}} = K_W/K_{\text{HCN}}. \quad (8.26)$$

В более общем виде это соотношение можно записать так:

$$K_{\text{гидр}} = K_W/K_{\text{кисл}}, \quad (8.27)$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации соответствующей слабой кислоты. Оно справедливо для всех солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.

Нетрудно вывести аналогичные соотношения и для гидролизующихся солей других типов. Для солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами,

$$K_{\text{гидр}} = K_W/K_{\text{осн}}, \quad (8.28)$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации соответствующего слабого основания.

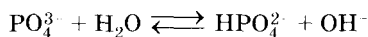
Для солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами,

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}. \quad (8.29)$$

Если реакция гидролиза идет в несколько ступеней, то каждая из ступеней характеризуется своей константой гидролиза. При расчете константы гидролиза для данной ступени нуж-

но использовать константу диссоциации того слабого электролита, который на этой ступени образуется.

Так, на первой ступени гидролиза ортофосфата натрия Na_3PO_4



образуется гидрофосфат-ион. Константа диссоциации HPO_4^{2-} — это константа диссоциации ортофосфорной кислоты по третьей ступени K_3 (см. раздел 8.2).

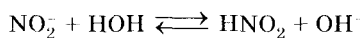
Степень гидролиза. Наряду с константой $K_{\text{гидр}}$ реакции гидролиза характеризуются другой величиной — степенью гидролиза h .

Степень гидролиза — это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу, к общей концентрации соли в растворе

$$h = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}, \quad (8.30)$$

где $c_{\text{гидр}}$ — концентрация соли, подвергшейся гидролизу; $c_{\text{соли}}$ — общая концентрация соли в растворе.

Чтобы установить связь между h и $K_{\text{гидр}}$, рассмотрим уравнение гидролиза нитрита натрия NaNO_2 :



Константа гидролиза для этой соли равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}. \quad (8.31)$$

Выразим входящие в уравнение (8.31) концентрации частиц через степень гидролиза и общую концентрацию соли. Из уравнения видно, что в результате взаимодействия одного нитрит-иона NO_2^- с молекулой воды образуется одна молекула слабой кислоты и один гидроксид-ион, поэтому концентрация гидролизованной соли равна, с одной стороны, концентрации образовавшейся слабой азотистой кислоты, а с другой стороны — концентрации гидроксид-ионов:

$$c_{\text{гидр}} = [\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-].$$

Из определения степени гидролиза следует, что

$$c_{\text{гидр}} = hc_{\text{соли}}. \quad (8.32)$$

Следовательно, $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-] = hc_{\text{соли}}$. Равновесная концентрация нитрит-ионов $[\text{NO}_2^-]$ равна общей концентрации соли за вычетом концентрации соли, подвергшейся гидролизу:

$$[\text{NO}_2^-] = c_{\text{соли}} - c_{\text{гидр}} = c_{\text{соли}} - hc_{\text{соли}} = c_{\text{соли}}(1 - h).$$

Подставляем полученные выражения концентраций в уравнение (8.31):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{hc_{\text{соли}} hc_{\text{соли}}}{c_{\text{соли}} (1-h)}.$$

После сокращения числителя и знаменателя на $c_{\text{соли}}$ получаем зависимость, связывающую константу и степень гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 c_{\text{соли}}}{1-h}. \quad (8.33)$$

Если степень гидролиза существенно меньше единицы, то можно считать, что знаменатель этой дроби $1-h \simeq 1$, и тогда

$$K_{\text{гидр}} \simeq h^2 c. \quad (8.34)$$

Решаем это уравнение относительно h :

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}}. \quad (8.35)$$

Заменяем в этом выражении $K_{\text{гидр}}$ на равное ей отношение $K_W/K_{\text{кисл}}$ в соответствии с уравнением (8.27) и получаем

$$h = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} c_{\text{соли}}}}. \quad (8.36)$$

Анализируя полученное выражение, можно отметить следующие общие закономерности гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований:

- степень гидролиза уменьшается при увеличении концентрации раствора соли;
- степень гидролиза зависит от силы кислоты (чем меньше $K_{\text{кисл}}$, т. е. чем слабее кислота, тем в большей степени гидролизуется ее соль);
- степень гидролиза зависит от температуры, так как в числителе подкоренного выражения (8.36) стоит ионное произведение воды K_W , сильно зависящее от температуры, а константы диссоциации слабых кислот зависят от температуры в меньшей степени, чем K_W (см. табл. 8.2).

Расчет рН растворов гидролизующихся солей. В результате гидролиза водородный показатель растворов солей может отличаться от семи. Например, раствор соли, образованный слабой кислотой и сильным основанием, имеет щелочную реакцию, т. е. для него рН больше 7. Выведем уравнение, позволяющее вычислять рН растворов солей этого типа. Для этого вновь обратимся к гидролизу цианида калия. В числителе уравнения (8.23) для расчета константы гидролиза этой соли

находится произведение равновесных концентраций слабой кислоты и гидроксид-ионов, а в знаменателе — равновесная концентрация цианид-ионов. Из уравнения реакции гидролиза этой соли видно, что концентрации слабой кислоты и гидроксид-ионов, образующихся в результате гидролиза, равны между собой. Поэтому концентрацию $[\text{HCN}]$ можно заменить на равную ей $[\text{OH}^-]$. Тогда в числителе дроби появится $[\text{OH}^-]^2$. Находящаяся в знаменателе дроби равновесная концентрация цианид-ионов равна разности общей концентрации соли $c_{\text{соли}}$ и концентрации гидролизованной соли $c_{\text{гидр}}$:

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{соли}} - c_{\text{гидр}}.$$

Так как $c_{\text{гидр}}$, как правило, невелика, ею можно пренебречь и считать, что $[\text{CN}^-] \approx c_{\text{соли}}$. Заменяя в уравнении (8.23) $[\text{CN}^-]$ на $c_{\text{соли}}$, получаем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{соли}}}.$$

Уравнение (8.27) позволяет вычислить константу гидролиза для солей рассматриваемого типа как отношение ионного произведения воды и константы диссоциации слабой кислоты:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}}.$$

Так как левые части двух последних уравнений равны, равны и их правые части:

$$\frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{соли}}}, \quad (8.37)$$

отсюда концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W c_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл}}}}, \quad (8.38)$$

а гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_W - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}}. \quad (8.39)$$

Вычисляем значение первого члена этого уравнения:

$$-\frac{1}{2} \lg K_W = -\frac{1}{2} \lg 10^{-14} = 7 \quad (8.40)$$

и подставляем его в уравнение:

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}}. \quad (8.41)$$

Так как $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \left(7 - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} \right). \quad (8.42)$$

Итак, рН раствора соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}. \quad (8.43)$$

Уравнения для расчета степени гидролиза и рН гидролизующихся солей двух других типов приведены в табл. 8.5.

Таблица 8.5. Уравнения для расчета констант, степеней гидролиза и рН растворов гидролизующихся солей

Тип соли	Константа гидролиза $K_{\text{гидр}}$	Степень гидролиза h	рН раствора
Соль слабой кислоты и сильного основания	$\frac{K_W}{K_{\text{кисл}}}$	$\sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} c_{\text{соли}}}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
Соль сильной кислоты и слабого основания	$\frac{K_W}{K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{осн}} c_{\text{соли}}}}$	$7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
Соль слабого основания и слабой кислоты	$\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}}$

Приведенные в табл. 8.5 соотношения справедливы при условии, что степень гидролиза намного меньше единицы, т. е. концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации соли, равны общей концентрации соли, а концентрация соли, подвергшейся гидролизу, пренебрежимо мала. Однако гидролиз многих солей, в особенности солей слабых кислот и слабых оснований, проходит достаточно глубоко. Степени гидролиза таких солей становятся близкими к единице. В таких случаях вычисление степени гидролиза следует проводить по формуле

$$h = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{\sqrt{c_{\text{соли}}}} / \left(1 + \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{\sqrt{c_{\text{соли}}}} \right). \quad (8.44)$$

Термодинамика реакций гидролиза. При гидролизе солей типа KCN и AlCl₃ константы гидролиза выражаются соответственно уравнениями (8.27) и (8.28). После логарифмирования этих уравнений и перехода к ΔG при помощи уравнения (5.15)

получаем, что энергии Гиббса для реакций гидролиза солей можно вычислить следующим образом:

гидролиз по аниону

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{кислоты}); \quad (8.45)$$

гидролиз по катиону

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{основания}). \quad (8.46)$$

Уравнения (8.45) и (8.46) означают, что энтальпийный и энтропийный вклады в $\Delta G_{\text{гидр}}$ также являются разностями величин $\Delta H_{\text{дис}}$ и $-T\Delta S_{\text{дис}}$ реакций диссоциации воды и слабого электролита. Из табл. 8.1 видно, что диссоциация воды имеет гораздо большую по абсолютному значению положительную величину $\Delta H_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O})$, чем другие слабые электролиты. Именно поэтому для многих реакций гидролиза $\Delta H_{\text{гидр}}$ положительна и преобладает над вкладом $-T\Delta S_{\text{гидр}}$ (табл. 8.6). С ростом температуры увеличиваются числовые значения $K_{\text{гидр}}$ и h большинства солей типа KCN и AlCl_3 .

Таблица 8.6. Термодинамические характеристики реакций гидролиза при 298 К (25 °С)

Реакция	$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$	$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$	$-T\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Гидролиз по аниону				
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	+38,81	+54,56	+52,85	-15,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	+67,53	+61,33	-20,80	+6,20
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	+43,60	+44,90	+4,40	-1,31
$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$	+61,72	+62,84	+3,76	-1,12
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	+3,57	-3,84	-24,9	+7,41
Гидролиз по катиону				
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	+24,43	+47,1	+76,0	-22,67
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	+14,18	+26,8	+42,0	-12,62
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	+58,6	+54,8	-12,8	+3,80
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	+20,42	+30,25	+33,0	-9,83

8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, геохимии

Среди неорганических кислот и оснований слабых электролитов намного больше, чем сильных. Почти все органические кислоты и основания также относятся к слабым электролитам. Особенно разнообразны по строению и свойствам слабые электролиты, входящие в состав клетки или являющиеся субстратами и продуктами жизнедеятельности растений и животных. Особую роль в живой природе играют аминокислоты, представляющие собой амфотерные электролиты.

Самый распространенный в природе слабый электролит — вода. Без нее не может проходить огромное число геохимических и агрохимических процессов и невозможно осуществление биохимических циклов и само существование клетки.

Значение слабых электролитов в геохимии, почвообразовании и жизнедеятельности клетки связано с важнейшими реакциями слабых электролитов: их способностью диссоциировать, участвовать в реакциях гидролиза, образовывать буферные растворы и системы.

В природе буферные растворы обеспечивают химическую устойчивость и нормальную работу ферментативных систем, так как многие ферменты могут функционировать только в определенных, достаточно узких диапазонах pH. Примеры некоторых природных буферных систем приведены в табл. 8.7.

Почвы благодаря содержащимся в них слабым электролитам обладают различной буферной емкостью. Почвенные буферные системы создают благоприятные условия для развития растений, большинство из которых не переносит больших колебаний pH и может вегетировать только на почвах, имеющих необходимые для них кислотно-основные характеристики. При pH меньше 3 и больше 9 протоплазма клеток в корнях листостебельных растений сильно повреждается. Для почвенных микроорганизмов благоприятные диапазоны pH в ряде случаев уже, чем для

Таблица 8.7. Природные буферные системы

Буферная система	pH	Буферная система	pH
Кровь человека	7,35—7,45	Молоко	6,6—6,9
Слюна	6,35—6,85	Морская вода	8,0
Слезы	7,4	Томатный сок	4,3

растений. При повышении кислотности почвы жизнедеятельность бактерий угнетается, поэтому в кислых почвах нарушается микробное разложение органических веществ, гниение замедляется и происходит накопление аммония вместо нитратов.

Буферная емкость почвы определяет и ее экологическую устойчивость: несмотря на неблагоприятное действие кислотных дождей, почвы в определенных пределах могут сохранять постоянную концентрацию катионов H^+ .

В природе и промышленности гидролизу подвергаются не только соли, но и многие другие вещества.

Гидролиз — это реакция обменного разложения между молекулами растворенного вещества и воды.

Без гидролитического расщепления белков, жиров и углеводов живые организмы не могли бы усваивать продукты питания. Энергетика живой клетки основана на гидролизе аденозинтрифосфата с образованием аденозиндифосфата. Реакции гидролиза — составные части цикла Кребса, занимающего центральное место в процессах обмена веществ в живых организмах.

В неживой природе гидролиз — один из важнейших процессов, в результате которых происходит разрушение одних горных пород и образование других, в том числе почвообразующих.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций диссоциации следующих слабых кислот: ортомышьяковой H_3AsO_4 , сернистой H_2SO_3 , сероводородной H_2S . Напишите для каждой ступени диссоциации уравнение закона действующих масс.
2. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе хлорной кислоты, содержащем $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $HClO_4$ при 298,15 К. Изменится ли эта концентрация при нагревании раствора до 373,15 К?
3. Вычислите pH 3,6%-го раствора HCl с учетом и без учета коэффициентов активности (см. раздел 7.2). Плотность раствора 1,016 г/мл.
4. Почему не изменяется pH аммиачного буферного раствора при добавлении к нему небольших количеств: а) кислоты; б) щелочи?
5. Составьте уравнения реакций гидролиза следующих солей: нитрата железа(III) $Fe(NO_3)_3$, карбоната калия K_2CO_3 , гидросульфида натрия $NaHS$. Используя табл. 8.1, вычислите константы гидролиза этих солей.

СТРОЕНИЕ АТОМА



Основные принципы квантовой теории строения вещества: представления о корпускулярно-волновом дуализме явлений микромира, принципе неопределенности, уравнении Шрёдингера, волновой функции, атомной орбитали. Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое. Энергетические уровни и подуровни атома. Вид волновых функций, отвечающих различным орбитальным квантовым числам и распределение электронной плотности на различных атомных орбиталях.

Принципы заполнения электронных орбиталей атома в основном состоянии: принцип Паули, правило Хунда. Электронные емкости орбиталей, подуровней и уровней атома.

Способы записи электронных формул атома. Представления об электронном остове и орбиталях валентных уровней атома.

9.1. Электроны и атомное ядро

Как известно, атомы состоят из ядра и электронов, а ядро — из протонов и нейтронов. Электроны, протоны и нейтроны, а также состоящие из них атомные ядра, атомы и молекулы имеют чрезвычайно малые массы и геометрические размеры и поэтому обладают специфическими свойствами, отличающими их от объектов привычного нам мира вещей — макромира, и образуют свой мир — микромир. Сравнительные характеристики объектов микромира и одного из предметов макромира — пули — приведены в табл. 9.1. Большие отличия масс и геометрических размеров частиц микромира от предметов макромира приводят к тому, что в микромире перестают действовать некоторые законы классической механики. И, напротив, в микромире проявляются те действия законов квантовой механики, которые не ощущаются в повседневной жизни.

Таблица 9.1. Сравнение характеристик объектов микро- и макромира

Частица	Заряд в единицах заряда электрона	Масса, а. е. м.*	Радиус, пм**
Электрон	-1	1/1837	0
Протон	+1	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Нейтрон	0	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Ядра	От +1 до +114	От 1 до 289	От $6 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$

Частица	Заряд в единицах заряда электрона	Масса, а. е. м.*	Радиус, пм**
Атом Н	0	1	52,9
Атомы	0	От 1 до 289	От 52,9 до 240
Ионы	От -4 до +4	От 1 до 289	От 15 до 240
Пуля	0	$2,7 \cdot 10^{24}$	10^{10}

* а. е. м. — атомная единица массы, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг).

** 1 пм = 10^{-12} м.

9.2. Квантово-механические принципы строения вещества

Квантовая механика. Это наука о строении и свойствах микрочастиц и их систем (элементарных частиц, ядер, атомов и молекул), об их превращениях и связанных с ними явлениях. Квантовая механика дает исчерпывающее принципиальное объяснение атомных и молекулярных явлений.

Специфика квантовой механики как науки сводится к тому, что в ней используют:

- понятия, некоторые из которых не имеют аналогий в макромире;
- более общие законы, частными случаями которых являются законы классической механики макромира;
- сложный математический аппарат.

Корпускулярно-волновой дуализм. Для объяснения этой теории необходимо вспомнить классические определения понятий «частица» и «волна».

Частица (корпускула) — это сосредоточение вещества в малой части пространства. Движение частицы характеризуется траекторией (координатами) и скоростью в каждый момент времени.

Волна — это процесс, занимающий значительный объем трехмерного пространства и развивающийся во времени, чаще всего как периодический процесс. Характеристиками волны являются ее длина, частота, скорость движения, амплитуда и знак амплитуды.

Л. де Бройль в 1924 г. предположил, что все тела в природе обладают одновременно и волновыми, и корпускулярными

свойствами. Уравнение де Бройля отражает этот дуализм (двойственность):

$$\lambda = h/(mv), \quad (9.1)$$

где λ — длина волны; h — постоянная Планка; m — масса частицы; v — скорость частицы.

Это уравнение объединяет характеристику волнового процесса (длину волны) и характеристику корпускулярного движения (импульс mv).

В макромире корпускулярно-волновой дуализм незаметен — движение тел описывается как движение частиц. Причина этого в том, что постоянная Планка очень мала ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), поэтому длины волн оказываются соизмеримыми с размерами частиц только в микромире. Например, электрон атома водорода движется с такой скоростью, что его длина волны равна 332 пм, а радиус атома водорода равен 52,9 пм, поэтому электрон в атоме водорода проявляет волновые свойства. Напротив, пуля массой 9 г, вылетающая из ствола со скоростью 1000 м/с, обладает $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-6}$ пм, при размере около 1 см (10^{10} пм). В размере пули уместится около 10^{16} длин волн. Иначе говоря, волны всегда будут оставаться внутри пули, они никак не будут проявляться, и пуля будет двигаться как частица.

Корпускулярно-волновой дуализм был подтвержден экспериментально интерференцией и дифракцией электронов, протонов, нейтронов, атомов, а также корпускулярным поведением фотонов.

Принцип неопределенности. В классической физике предполагается, что координату x и скорость v частицы можно определить с любой точностью, т. е. погрешности Δx и Δv могут быть сколь угодно малы. В. Гейзенберг (1927) установил, что для частиц микромира это неверно. Координата и скорость всегда имеют погрешности определения, которые связаны соотношением Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta v_x m \geq h/2\pi, \quad (9.2)$$

где Δx — погрешность определения координаты x ; Δv_x — погрешность определения составляющей скорости вдоль оси x ; m — масса частицы; h — постоянная Планка.

Из соотношения (9.2) следует, что координата и скорость для микрочастиц обладают некоторыми неопределенностями, они как бы размыты.

Принцип неопределенности означает, что движение микрочастиц нельзя характеризовать траекторией как точной линией. Движение электрона в атоме нельзя рассматривать как дви-

жение точечного заряда по строго определенной замкнутой траектории — орбите.

Волновая функция. Для описания корпускулярно-волновых свойств электрона в квантовой механике используют волновую функцию, которая обозначается греческой буквой пси Ψ . Главные свойства волновой функции таковы:

- в любой точке пространства с координатами x, y, z она имеет определенные знак и амплитуду: $\Psi(x, y, z)$;
- квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ равен вероятности нахождения частицы в единице объема, т. е. *плотности вероятности*.

Плотность вероятности обнаружения электрона на различных расстояниях от ядра атома изображают несколькими способами. Часто ее характеризуют числом точек в единице объема (рис. 9.1, а). Точечное изображение плотности вероятности напоминает облако. Говоря об электронном облаке, следует иметь

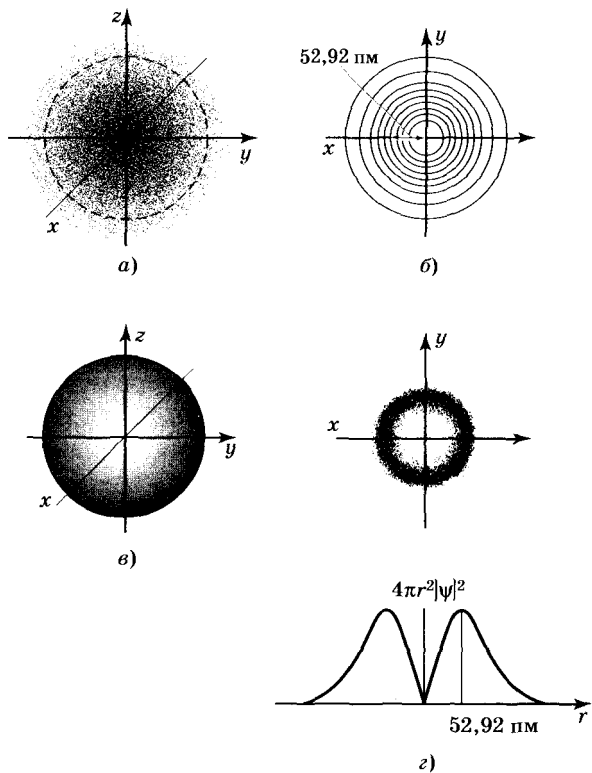


Рис. 9.1. Различные способы изображения электронного облака атома водорода в основном состоянии

в виду, что электрон — это элементарная частица, проявляющая одновременно и корпускулярные, и волновые свойства. Область вероятности обнаружения электрона не имеет четких границ. Однако можно выделить пространство, где вероятность его обнаружения велика или даже максимальна.

На рис. 9.1, *а* показан «разрез» электронной плотности функции $1s$, проходящий через ядро атома водорода, а штриховой линией обозначена сферическая поверхность, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90%. На рис. 9.1, *б* приведено контурное изображение электронной плотности в атоме водорода. Ближайший к ядру контур охватывает область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона 10%, вероятность же обнаружения электрона внутри второго от ядра контура составляет 20%, внутри третьего — 30% и т. д. На рис. 9.1, *в* электронное облако изображено в виде сферической поверхности, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90%.

Наконец, на рис. 9.1, *г* двумя способами показана вероятность обнаружения электрона $1s$ на разных расстояниях r от ядра: вверху показан «разрез» этой вероятности, проходящий через ядро, а внизу — сама функция $4\pi r^2|\Psi|^2$.

Уравнение Шрёдингера. Это фундаментальное уравнение квантовой механики было сформулировано австрийским физиком Э. Шрёдингером в 1926 г. Оно связывает полную энергию частицы E , равную сумме потенциальной и кинетической энергий, потенциальную энергию E_n , массу частицы m и волновую функцию Ψ . Для одной частицы, например электрона массой m_e , оно имеет следующий вид*:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - E_n)\Psi = 0. \quad (9.3)$$

С математической точки зрения это уравнение с тремя неизвестными: Ψ , E и E_n . Решить его, т. е. найти эти неизвестные, можно, если решать его совместно с двумя другими уравнениями (для нахождения трех неизвестных требуется три уравнения). В качестве таких уравнений используют уравнения для потенциальной энергии и граничных условий.

* Символы $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$ означают вторые частные производные от Ψ -функции. Это производные от первых производных. Смысл первой производной совпадает с тангенсом угла наклона функции Ψ от аргумента x , y или z на графиках $\Psi = f_1(x)$, $\Psi = f_2(y)$, $\Psi = f_3(z)$.

Уравнение потенциальной энергии не содержит волновую функцию Ψ . Оно описывает взаимодействие заряженных частиц по закону Кулона. При взаимодействии одного электрона с ядром, имеющим заряд $+z$, потенциальная энергия равна

$$E_n = -\frac{ze^2}{r}, \quad (9.4)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Это случай так называемого одноэлектронного атома. В более сложных системах, когда заряженных частиц много, уравнение потенциальной энергии состоит из суммы таких же кулоновских членов.

Уравнением граничных условий является выражение

$$\Psi \longrightarrow 0, \text{ если } r \longrightarrow \infty. \quad (9.5)$$

Оно означает, что волновая функция электрона стремится к нулю на больших расстояниях от ядра атома.

Решение уравнения Шрёдингера позволяет найти волновую функцию электрона $\Psi(x, y, z)$ как функцию координат. Это распределение Ψ называется *орбиталью*.

Орбиталь — это заданная в пространстве волновая функция.

Система уравнений, включающая уравнения Шрёдингера, потенциальной энергии и граничных условий, имеет не одно, а много решений. Каждое из решений одновременно включает $\Psi(x, y, z)$ и E , т. е. описывает электронное облако и соответствующую ему полную энергию. Каждое из решений определяется *квантовыми числами*.

Физический смысл квантовых чисел можно понять, рассмотрев колебания струны, в результате которых образуется стоячая волна (рис. 9.2).

Длина стоячей волны λ и длина струны b связаны уравнением

$$\lambda = 2b/n. \quad (9.6)$$

Длина стоячей волны может иметь лишь строго определенные значения, отвечающие числу n , которое принимает только целочисленные неотрицательные значения 1, 2, 3 и т. д. Как видно из рис. 9.2, число максимумов амплитуды

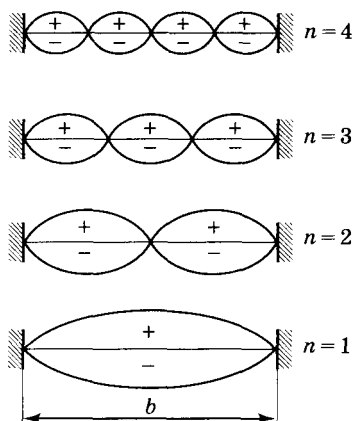


Рис. 9.2. Стоячие волны в натянутой струне

литуды колебаний, т. е. форма стоячей волны, однозначно определяется значением n .

Поскольку электронная волна в атоме представляет собой более сложный процесс, чем стоячая волна струны, значения волновой функции электрона определяются не одним, а четырьмя числами, которые называются квантовыми числами и обозначаются буквами n , l , m и s . Данному набору квантовых чисел n , l , m одновременно отвечают определенная волновая функция $\Psi_{n, l, m}$ и полная энергия $E_{n, l}$. Квантовое число m при E не указывают, так как в отсутствие внешнего поля энергия электрона от m не зависит. Квантовое число s не влияет ни на $\Psi_{n, l, m}$, ни на $E_{n, l}$.

9.3. Квантовые числа. Энергии и конфигурации электронных орбиталей атома

Главное квантовое число n . В одноэлектронном атоме, т. е. в системе, состоящей из двух заряженных частиц — ядра с зарядом $+z$ и одного электрона, главное квантовое число однозначно определяет полную энергию электрона:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4 z^2}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.7)$$

где m_e — масса электрона; e — заряд электрона; h — постоянная Планка.

Принято говорить, что главное квантовое число определяет энергетический уровень электрона в атоме.

Чем больше n , тем слабее электрон связан с ядром и больше его орбиталь. Графически связь между средним радиусом электронного облака уровня n и соответствующей энергией E_n изображается энергетической или потенциальной «ямой» одноэлектронного атома. На рис. 9.3 эта «яма» изображена с горизонталями, означающими энергетические уровни E_n , отсчитываемые вниз от уровня $E_\infty = 0$, который отвечает электрону, удалившемуся от ядра в бесконечность.

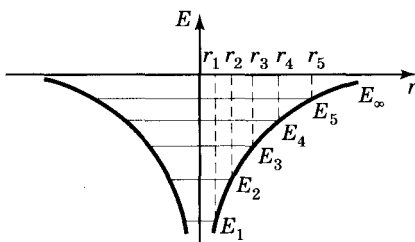


Рис. 9.3. Потенциальная «яма» одноэлектронного атома

Поскольку величины E_n имеют знак «минус» [см. уравнение (9.7)], энергетический уровень E_1 дает минимальное значение полной энер-

гии электрона. Ниже этого значения энергия электрона быть не может. Энергетический уровень E_1 называется *основным* или *невозбужденным*.

Остальные уровни являются возбужденными, так как электрон поднимается на них с основного уровня в результате возбуждения атома. Такое возбуждение, например, достигается поглощением кванта света с энергией:

$$h\nu = E_i - E_1,$$

где E_i — энергия электрона на любом i -м уровне.

С возбужденного уровня электрон может перейти на более высокий уровень k опять-таки после поглощения кванта энергии:

$$h\nu = E_k - E_i = \Delta E_{i \rightarrow k}.$$

Обратный переход происходит самопроизвольно с испусканием кванта света той же энергии:

$$h\nu = E_k - E_i = \frac{2\pi^2 m_e e^4 z^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right).$$

Каждый из подобных переходов происходит с излучением или поглощением кванта энергии, строго определенного квантовыми числами n_i и n_k :

$$E_{k \rightarrow i} = -\Delta E_{i \rightarrow k} = h\nu.$$

В многоэлектронном атоме полная энергия также в основном определяется главным квантовым числом и в меньшей степени зависит от другого квантового числа l .

Орбитальное квантовое число l . Это число определяет момент количества движения электрона и характеризует пространственную форму электронного облака.

В многоэлектронных атомах происходит расщепление энергетических уровней на подуровни (рис. 9.4), т. е. оказывается, что электроны при одинаковом n несколько различаются значениями полной энергии $E_{n, l}$. Расщепление энергетических уровней в многоэлектронных атомах можно объяснить тем, что энергия каждого электрона определяется в них не только взаимодействием электрона с ядром, но и взаимодействием

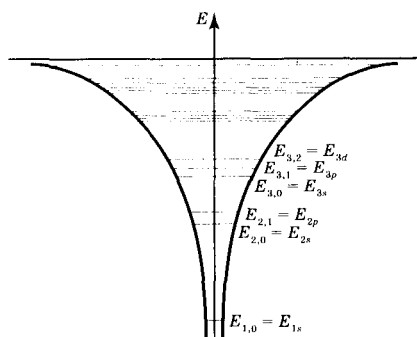


Рис. 9.4. Потенциальная «яма» многоэлектронного атома

с другими электронами. В таких атомах полная энергия электрона $E_{n, l}$ задается не только главным квантовым числом n , но и орбитальным l , которое определяет как число подуровней, так и их взаимное расположение на данном энергетическом уровне.

Возможные значения l задаются для каждого уровня главным квантовым числом. При данном n орбитальное квантовое число может принимать все неотрицательные целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Это значит, что число возможных значений l при данном n также равно n . Например, если $n = 2$, то орбитальное квантовое число l может принимать значения 0 и 1, т. е. два значения.

Числовые значения l имеют буквенные обозначения, которые удобнее в употреблении:

l	0	1	2	3
Обозначение	s	p	d	f

Соответственно говорят о s -, p -, d -, f -состояниях электрона, s -, p -, d -, f -орбиталях, s -, p -, d -, f -волновых функциях $\Psi_{n, l}$ и s -, p -, d -, f -подуровнях с энергиями $E_{n, l}$.

Подуровни принято обозначать двумя символами: цифровым и буквенным, означающими соответственно главное и орбитальное квантовые числа. На первом энергетическом уровне с $n = 1$ имеется только один подуровень с $l = 0$. Это $1s$ -подуровень. На втором уровне имеются два подуровня: $2s$ и $2p$, что соответствует $n = 2, l = 0$ и $l = 1$. На третьем и четвертом уровнях имеются соответственно три ($3s, 3p, 3d$) и четыре подуровня ($4s, 4p, 4d, 4f$).

Расщепление уровня на подуровни происходит так, что ниже всех в энергетической «яме» лежат s -подуровни, а за ними, если они есть на данном уровне, идут последовательно p -, d -, f -подуровни (см. рис. 9.4).

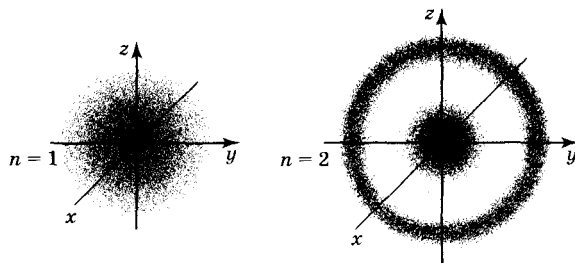


Рис. 9.5. Сечения $1s$ - и $2s$ -электронных облаков плоскостью, проходящей через ядро

Различным подуровням соответствуют различные Ψ -функции и различные, описываемые ими конфигурации электронных облаков. Существенно при этом, что в основных своих чертах конфигурация (форма электронных облаков) не зависит от главного квантового числа, а определяется значением l . Иными словами, $1s$, $2s$, $3s$ и т. д., т. е. все s -облака, все Ψ_{ns} -функции подобны друг другу и различаются размерами, которые увеличиваются с ростом n (рис. 9.5). Если орбитальное квантовое число $l = 0$, то независимо от главного квантового числа волновые функции s -электронов имеют шаровую форму, шаровую симметрию. На рис. 9.6, а изображена волновая функция $\Psi_{1,0} = \Psi_{1s}$, отвечающая $n = 1$ и $l = 0$, ее квадрат, определяющий плотность электронного облака (рис. 9.6, б), и, наконец, функция $4\pi r^2 |\Psi|^2$, которая определяет вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра (рис. 9.6, в). Вероятность нахождения электрона максимальна для некоторого определенного расстояния r_{\max} . Это следствие того, что уменьшению плотности электронного облака $|\Psi_{1,0}|^2$ с ростом r противостоит увеличение поверхности шара, равной $4\pi r^2$.

Плотность электронного облака $1s$, как, впрочем, и любого другого, асимптотически приближается к нулю при росте расстояния r , у него отсутствует четкая граница. Другими словами, плотность $|\Psi_{1,0}|^2$ быстро уменьшается с ростом r , но сказать, где, при каком r , эта плотность равна нулю, нельзя, так же как нельзя сказать, где кончается земная атмосфера.

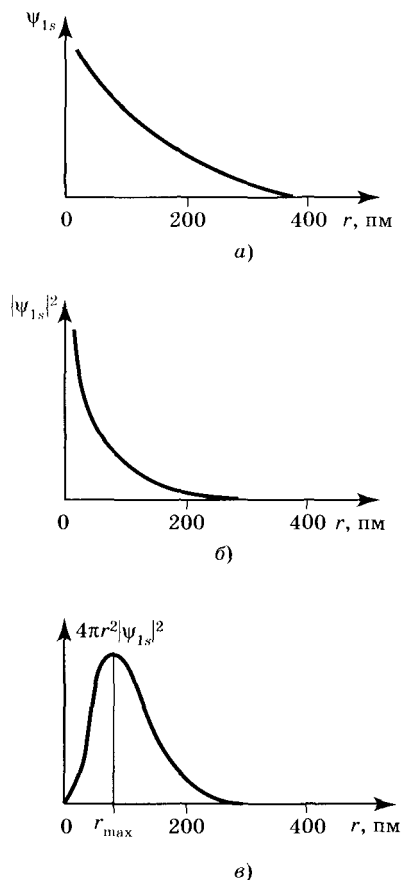


Рис. 9.6. Волновая функция (а), квадрат волновой функции (б) и вероятность нахождения электрона (в) в зависимости от заряда ядра для $1s$ -электронного облака

Подобно синусоидальной волне, амплитуда которой обладает знаком, электронное облако имеет области с различными знаками Ψ_{ns} . Это проявление волновых свойств электрона в атоме. Волновая функция Ψ_{1s} сохраняет знак при любых r (рис. 9.7). Волновые функции Ψ_{2s} и Ψ_{3s} имеют на разных удалениях от ядра различные знаки. Знак волновой функции важен при сложении волновых функций: при интерференции двух любых волн их положительные и отрицательные части могут взаимоуничтожаться или складываться, точно так же могут взаимоуничтожаться или суммироваться волновые функции.

На рис. 9.7 нетрудно увидеть, что характер изменения Ψ_{2s} и Ψ_{3s} означает существование у электронного облака $2s$ двух сферических областей, «слоев», с высокой электронной плотностью, а у электронного облака $3s$ — трех таких областей повышенной плотности.

Иную симметрию имеют облака p -электронов, для которых орбитальное квантовое число $l = 1$. Для этих облаков при любом главном квантовом числе n характерна конфигурация гантели

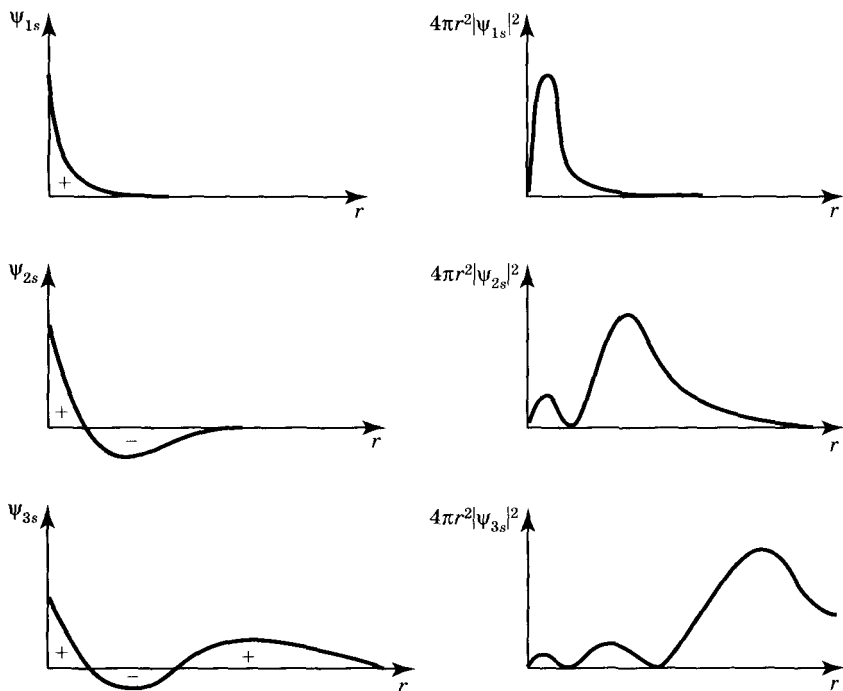


Рис. 9.7. Сравнение $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -волновых функций (а) и соответствующих им вероятностей нахождения электрона (б) на расстоянии r от ядра

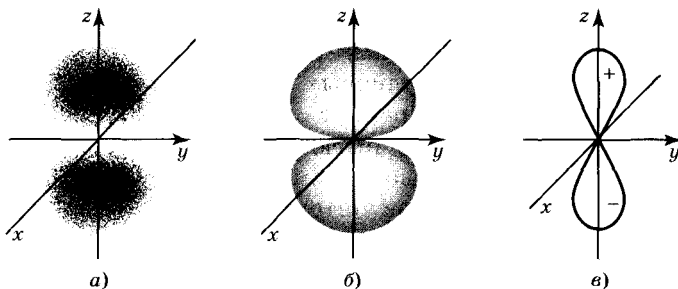


Рис. 9.8. Различные способы изображения p -электронного облака: a — вид «снаружи»; b — изображение в виде поверхностей, внутри которых вероятность обнаружения электрона составляет 90%; $в$ — условное изображение

(рис. 9.8, a). Если вместо размытого облака условно изображать его несуществующие границы (рис. 9.8, b), то символически p -облако можно представить в виде объемной «восьмерки», в центре которой находится ядро (рис. 9.8, $в$).

Еще сложнее конфигурация d -облаков ($l = 2$) (рис. 9.9). Эти облака имеют форму четырехлепестковых розеток, т. е. двух объемных восьмерок, расположенных по отношению друг к другу под углом в 90° . Ядро находится в точке «пересечения» этих восьмерок. Другая возможная форма d -облаков — объемная восьмерка с кольцом, окружающим перемычку.

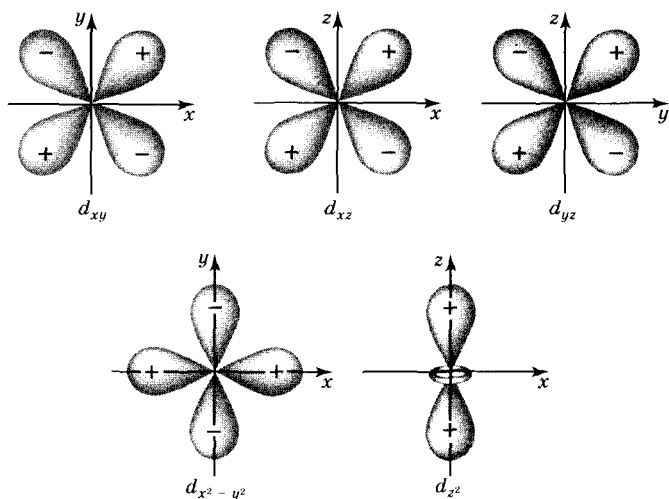


Рис. 9.9. Пять различных возможностей расположения в пространстве d -электронных облаков

Магнитное квантовое число m . Это число определяет квантовый характер взаимодействия электронов атома с внешним магнитным полем. Им определяется число орбиталей на каждом подуровне и задается взаимное расположение электронных облаков на данном подуровне.

Величина m может принимать целочисленные отрицательные и положительные значения от $-l$ до $+l$, включая нуль. Это означает, что каждому значению l соответствует свой набор магнитных квантовых чисел m , состоящий из $2l + 1$ таких чисел. Иными словами, на подуровне l , независимо от главного квантового числа n , всегда имеется $2l + 1$ атомных орбиталей.

Для s -подуровня $l = 0$ и потому m имеет единственное значение: $m = 0$. Таким образом, на s -подуровне всегда существует единственная s -орбиталь.

Для p -электронов или p -подуровня $l = 1$ и m приобретает три значения: $-1, 0, +1$, т. е. p -подуровень всегда имеет три p -орбитали.

Аналогично d -подуровень с $l = 2$ имеет $m = -2, -1, 0, +1, +2$ и, следовательно, пять орбиталей, а f -подуровень с $l = 3$ имеет $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, т. е. семь орбиталей.

Так как на p -, d - и f -подуровнях располагаются 3, 5 и 7 орбиталей соответственно, возникает вопрос о взаимном расположении их облаков в пространстве.

В случае p -подуровневой орбитали — объемные восьмерки, число которых равно трем, располагаются на трех осях декартовых координат (рис. 9.10).

d -Орбитали не одинаковы по форме и взаимному расположению. Три d -орбитали располагают лепестки своих розеток по

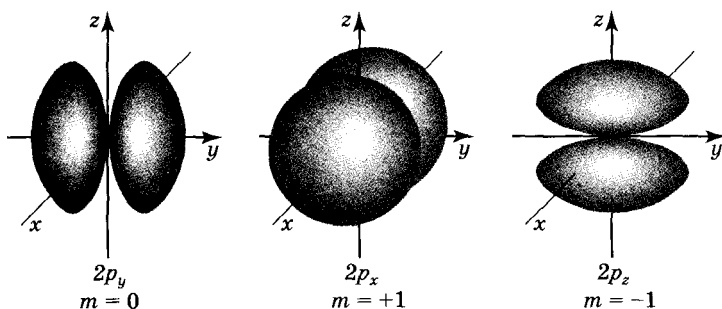


Рис. 9.10. Три возможности расположения p -электронных облаков в пространстве в соответствии с тремя различными значениями магнитного квантового числа

диагоналям декартовой системы координат (между осями). Это орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (см. рис. 9.9). Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ также имеет форму четырехлепестковой розетки, но с лепестками, лежащими на осях x и y . Орбиталь d_{z^2} — объемная восьмерка с кольцом, лежащая на оси z .

Подуровень f имеет еще более сложное взаимное расположение своих орбиталей.

Спиновое квантовое число s . Спин — это собственный момент количества движения электрона. Хотя спин — чисто квантовое явление и аналогий в классической теории не имеет, можно для наглядности считать, что как любое физическое тело электрон может вращаться и иметь момент количества движения. В атоме этот момент количества движения квантуется и определяется спиновым квантовым числом s . Спиновое квантовое число может принимать только два числовых значения: $-1/2$ и $+1/2$. Оно определяет число электронов, которое может находиться на орбитали. В соответствии с принципом Паули (см. раздел 9.4) на одной орбитали может находиться не более двух электронов.

9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме

Решение систем уравнений, состоящих из уравнений Шрёдингера, потенциальной энергии и граничных условий, описывает полные энергии E и волновые функции Ψ всех возможных орбиталей атома. Но это решение не отвечает на целый ряд вопросов, без ответов на которые нельзя представить строение многоэлектронного атома. Среди таких вопросов важнейшими являются два.

1. Сколько электронов способны вместить одна орбиталь, один подуровень и один уровень?

2. В какой последовательности заполняются орбитали, подуровни и уровни?

Ответы на эти вопросы дают принцип Паули, принцип минимума энергии, а также правило Хунда.

Принцип Паули. Этот принцип сформулирован в 1925 г. швейцарским физиком В. Паули.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули определяет прежде всего максимальную емкость по электронам одной орбитали N_m . Так как орбиталь определяется тремя первыми квантовыми числами (n , l и m), электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом s . Оно может приобретать только два значения: $-1/2$ и $+1/2$, поэтому максимальная емкость любой орбитали $N_m = 2$, т. е. на ней могут находиться два электрона, один электрон или же она может быть вакантной, пустой.

Этот же принцип определяет электронную емкость подуровней и уровней. Подуровень l имеет $(2l + 1)$ орбиталь, на каждой из которых может быть не больше двух электронов, поэтому предельная, максимальная, емкость подуровня N_l равна

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (9.8)$$

Максимальная емкость уровня по электронам N_n суммируется из величин N_l подуровней этого уровня. Эти величины образуют арифметическую прогрессию по величинам l . Как известно, сумма членов арифметической прогрессии равна половине произведения числа членов прогрессии на сумму первого и последнего членов:

$$N_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} N_l = \frac{1}{2} n \{2(2 \cdot 0 + 1) + 2[2(n-1) + 1]\} = \frac{1}{2} n \cdot 2 \cdot 2n = 2n^2.$$

Итак,

$$N_n = 2n^2. \quad (9.9)$$

Из соотношений (9.8) и (9.9) следует, что и подуровни s , p , d , f и уровни с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ всегда имеют одну и ту же предельную емкость по электронам (табл. 9.2).

Принцип минимума энергии. Этот общезначимый принцип гласит:

наиболее устойчивыми состояниями любой системы, в частности атома или молекулы, являются состояния с минимальным запасом энергии.

Применительно к атому этот принцип означает, что электроны в атоме заполняют уровни с наименьшими значениями главного квантового числа n , а в пределах уровня сначала заполняются подуровни с наименьшими значениями орбитального квантового числа l . Такой порядок заполнения отвечает порядку возрастания величин $E_{n, l}$ в энергетической «яме» атома (см. рис. 9.4).

Таблица 9.2. Предельная емкость подуровней и уровней по электронам

Главное квантовое число n — номер энергетического уровня	Возможные значения орбитального квантового числа l	Обозначение энергетического подуровня	Возможные значения магнитного квантового числа m	Возможные значения спинового квантового числа s для орбитали	Емкость	
					подуровня N_l	уровня N_n
1	0	1s	0	$-1/2, +1/2$	2	2
2	0	2s	0	$-1/2, +1/2$	2	8
	1	2p	-1, 0, +1	$-1/2, +1/2$	6	
3	0	3s	0	$-1/2, +1/2$	2	18
	1	3p	-1, 0, +1	$-1/2, +1/2$	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$-1/2, +1/2$	10	
4	0	4s	0	$-1/2, +1/2$	2	32
	1	4p	-1, 0, +1	$-1/2, +1/2$	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$-1/2, +1/2$	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$-1/2, +1/2$	14	

Правила Хунда. Если подуровень имеет не одну, а несколько орбиталей, то электроны атома, находящегося в основном состоянии, могут занимать эти энергетически равноценные орбитали лишь в определенном порядке, следуя правилам Хунда.

Электроны избегают занимать одну и ту же орбиталь настолько, насколько это совместно с принципом минимума энергии.

Электроны, поодиночке занимающие орбитали одного и того же подуровня, имеют одинаковые (параллельные) спины.

Если учесть взаимное расположение орбиталей в пространстве (рис. 9.11), первое правило Хунда приобретает простой физический смысл: электроны одного подуровня, отталкиваясь друг от друга, стремятся занять по возможности удаленные друг от друга, т. е. разные, орбитали подуровня. Второе правило Хунда также имеет энергетическую основу, т. е. является проявлением принципа минимума энергии.

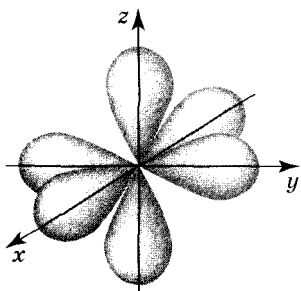


Рис. 9.11. Взаимное расположение в пространстве трех p -орбиталей одного энергетического подуровня

находится один электрон. Электронная формула азота: $1s^2 2s^2 2p^3$, т. е. на подуровнях $1s$ и $2s$ в атоме азота находятся по два электрона, а на подуровне $2p$ находятся три электрона. Сумма верхних индексов электронной формулы должна быть равна общему числу электронов в атоме. Для атома азота эта сумма $2 + 2 + 3 = 7$.

Электронно-структурные формулы. Они изображают атом элемента в виде совокупности орбиталей, которые называют также квантовыми ячейками (рис. 9.12).

Орбитали группируются в подуровни и уровни с учетом значений полной энергии. Например, для всех атомов, имеющих в невозбужденном состоянии два энергетических уровня, электронно-структурные формулы включают пять орбиталей: одну s -орбиталь на первом энергетическом уровне, одну s - и три p -орбитали на втором энергетическом уровне (рис. 9.13).

В целом электронно-структурная формула повторяет расположение уровней и подуровней в энергетической «яме» (см. рис. 9.4).

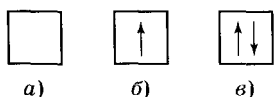


Рис. 9.12. Графическое изображение вакантной орбитали (а), орбитали, занятой неспаренным электроном (б), орбитали, занятой электронной парой (в)

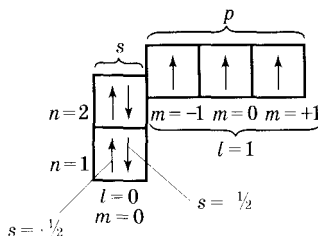


Рис. 9.13. Электронно-структурная формула атома азота

Заполнение орбиталей-ячеек электронами осуществляется в соответствии с принципами Паули, минимума энергии и правилами Хунда. Выполнение правила Хунда при заполнении орбиталей атома азота (см. рис. 9.13) можно проследить на примере p -подуровня, на трех орбиталях которого электроны размещаются по одному и имеют параллельные спины.

9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома

Химические свойства атомов определяются в основном строением наружных электронных уровней, которые называют *валентными*. Заполненные энергетические подуровни, соответствующие электронным структурам атомов благородных газов, называют *электронным остовом*. Например, для атома натрия, имеющего электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, электронный остов образуют целиком заполненные подуровни $1s$, $2s$, $2p$, которые соответствуют электронной структуре благородного газа неона: $1s^2 2s^2 2p^6$. Сокращенно электронную формулу благородного газа обозначают его химическим символом в квадратных скобках, например $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$. Это позволяет упростить запись электронных формул; так, для калия вместо $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ можно написать $[\text{Ar}] 4s^1$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

При написании электронно-структурных формул орбитали, отвечающие электронному остову, обычно не изображают. Например, чтобы по электронно-структурной формуле оценить химические свойства фосфора, достаточно изобразить орбитали только наружного электронного слоя — *валентные орбитали* (рис. 9.14).

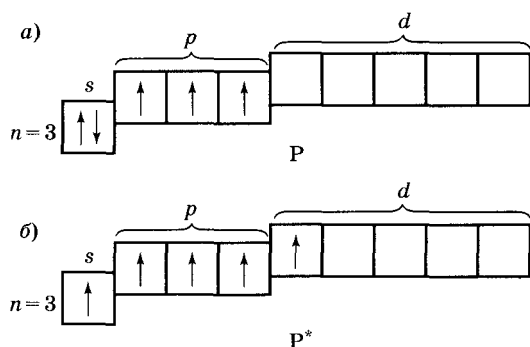


Рис. 9.14. Электронно-структурные формулы валентного уровня атома фосфора в основном P (a) и возбужденном P* (б) состоянии

Следует отметить, что в электронно-структурных формулах в отличие от электронных изображают не только заполненные, но и вакантные орбитали валентных подуровней. Это позволяет предсказать изменение валентности элемента в результате перехода его атома в возбужденное состояние. Атом в возбужденном состоянии обозначают символом соответствующего элемента со звездочкой, например P^* . При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов более низкого электронного подуровня и переход их на более высокий подуровень. Это хорошо видно на примере фосфора (см. рис. 9.14).

В невозбужденном состоянии атом фосфора имеет три неспаренных электрона на p -подуровне. При переходе атома в возбужденное состояние электронная пара s -подуровня может разделяться и один из электронов с s -подуровня может переходить на d -подуровень. Валентность фосфора при этом меняется с трех в основном состоянии до пяти в возбужденном состоянии.

9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии

Представления о строении атома совершенно необходимы при изучении периодического закона Д. И. Менделеева, химической связи и свойств молекул, ионов, комплексных соединений, кристаллов. Без знания строения атома невозможно правильное понимание химии, биохимии, бионеорганической химии и молекулярных принципов биологических наук.

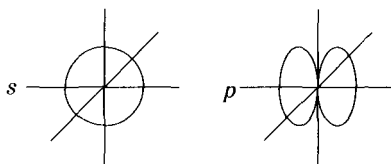
Одним из важных результатов изучения строения атома является разработка *меченых соединений*, которые служат эффективным средством исследования обмена веществ в растительных и животных организмах, а также в экологических системах.

Меченые соединения содержат *изотопные индикаторы* («метки») — радиоактивные атомы или стабильные атомы, отличающиеся массовыми числами от атомов, которые преобладают в естественной изотопной смеси. Например, в качестве «метки» для соединений водорода можно использовать радиоактивные атомы трития ^3H или стабильные атомы дейтерия ^2H .



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Объясните физический смысл графических изображений s - и p -орбиталей:



2. Изобразите электронно-структурные формулы атомов углерода, азота и кислорода. Подсчитайте суммы спиновых квантовых чисел электронов в этих атомах. Как изменяются эти суммы при нарушении правил Хунда? Проанализируйте справедливость такой формулировки правил Хунда: «Заполнение электронами орбиталей с одинаковой энергией происходит таким образом, чтобы сумма спиновых квантовых чисел была максимальной».
3. Элемент № 105 назван дубнием в честь Объединенного института ядерных исследований, находящегося в подмосковном городе Дубна. Напишите его электронную формулу, используя способ записи, в котором для электронной структуры атомного остова используется символ соответствующего благородного газа.
4. Сравните электронную и электронно-структурную формулы атома бора. Какую дополнительную информацию содержит электронно-структурная формула по сравнению с электронной?
5. Почему трудно наглядно изобразить правильную картину строения атома на основании его квантово-механической модели?
6. Каково основное отличие p -орбиталей от d -орбиталей?

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



Современная формулировка периодического закона.
Структура периодической системы как отражение энергетической последовательности подуровней в многоэлектронных атомах.
Определение понятия «период». Описание структуры периодической системы по правилам Клечковского.
Особенности короткопериодного и длиннопериодного вариантов периодической системы.
Периодичность изменения свойств атомов элементов: энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, радиусов Ван-дер-Ваальса.
Периодический характер изменения химических свойств элементов.
Связь распространенности химических элементов с их положением в периодической системе. Макро- и микроэлементы.

10.1. Современная формулировка периодического закона

Периодический закон — наиболее общий закон химии — был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 г. В то время строение атома еще не было известно. Д. И. Менделеев сделал свое открытие, основываясь на закономерном изменении свойств элементов при увеличении атомных масс.

После открытия строения атомов стало ясно, что их свойства определяются строением электронных оболочек, которое зависит от общего числа электронов в атоме. Число электронов в атоме равно заряду его ядра. Поэтому современная формулировка периодического закона звучит следующим образом.

Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение периодического закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средств

вом направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Периодический закон не имеет математического выражения в виде уравнений, он находит свое отражение в таблице, которую называют *периодической системой химических элементов*. Существует много вариантов таблиц периодической системы. Наиболее широкое распространение получили короткопериодный и длиннопериодный варианты, помещенные на первом и втором форзацах книги. Основной структурной единицей периодической системы является период.

Периодом с номером n называют совокупность химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра атома, которая начинается ns -элементами и заканчивается np -элементами.

В этом определении n — номер периода, равный главному квантовому числу для верхнего энергетического уровня в атомах всех элементов этого периода. В атомах s -элементов достраиваются s -подуровни, в атомах p -элементов — соответственно p -подуровни. Исключение из приведенного выше определения составляет первый период, в котором нет p -элементов, так как на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только $1s$ -подуровень. В периодической системе присутствуют также d -элементы, у которых достраиваются d -подуровни, и f -элементы, у которых достраиваются f -подуровни.

10.2. Структура периодической системы Д. И. Менделеева

Правила Клечковского. Структура периодической системы элементов определяется строением электронных уровней и подуровней атомов. У атома с данным зарядом ядра $+z$ уровни, подуровни и орбитали заполняются в полном соответствии с принципом Паули, принципом минимума энергии и правилами Хунда. Таким образом, для построения структуры периодической системы нужно знать энергетическую последовательность уровней и подуровней, справедливую для всех элементов от водорода до последнего из открытых — 114-го элемента. Эту последовательность до сих пор не удается вычислить методами квантовой механики, так как взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах являются очень сложными. Однако из спектров излучения и поглощения изолированных атомов

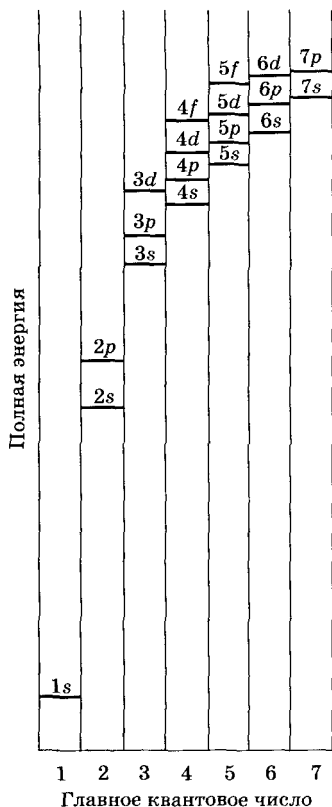


Рис. 10.1. Примерная схема расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

этому в соответствии со вторым правилом Клечковского он раньше заполняется электронами.

Руководствуясь порядком заполнения подуровней электронами, можно объяснить структуру периодической системы.

Для получения энергетической последовательности подуровней с помощью правил Клечковского нужно поместить под символом каждого подуровня соответствующие ему сумму $n + l$ и значение n . Если затем в соответствии с данным в разделе 10.1 определением выделить из последовательности периоды, то этот

эта последовательность установлена. Энергия подуровней возрастает в следующем порядке (рис. 10.1):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < < 7s < 5f \approx 6d < 7p...$$

Эта последовательность подуровней описывается *правилами Клечковского**.

Уровни и подуровни атомов заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$).

При одном и том же значении суммы ($n + l$) заполнение подуровней происходит в порядке возрастания главного квантового числа n .

Например, для энергетического подуровня $4s$ сумма главного ($n = 4$) и орбитального ($l = 0$) квантовых чисел равна 4, а для подуровня $3d$ сумма $n + l = 3 + 2 = 5$, поэтому в соответствии с первым правилом Клечковского электронами застраивается сначала подуровень $4s$ и лишь после него подуровень $3d$. Для подуровней $3d$ и $4p$ суммы главного и орбитального квантовых чисел одинаковы и равны 5, но для подуровня $3d$ главное квантовое число меньше, по-

* В. М. Клечковский (1900—1972) долгое время был профессором Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева.

результат легко превратить в графическую схему (табл. 10.1), отражающую структуру периодической системы:

Период	1	2		3		4					
Подуровни	1s	< 2s	< 2p	< 3s	< 3p	< 4s	< 3d	< 4p			
(n + l)	1 + 0	2 + 0	2 + 1	3 + 0	3 + 1	4 + 0	3 + 2	4 + 1			
n	1	2	2	3	3	4	3	4			
Период	5			6			7				
Подуровни	< 5s	< 4d	< 5p	< 6s	< 4f	< 5d	< 6p	< 7s	< 5f	< 6d	< 7p
(n + l)	5 + 0	4 + 2	5 + 1	6 + 0	4 + 3	5 + 2	6 + 1	7 + 0	5 + 3	6 + 2	7 + 1
n	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7

Для этого достаточно расположить подуровни так, чтобы каждый горизонтальный ряд начинался *ns*- и заканчивался *np*-подуровнем и чтобы подуровни с одинаковым значением орбитального квантового числа были расположены друг под другом. Чтобы было удобно проследить выполнение правил Клечковского, у обозначения каждого подуровня в скобках указана соответствующая ему сумма (*n + l*).

Сравнение табл. 10.1 с длиннопериодным вариантом периодической системы элементов (второй форзац) показывает, что она в целом очень хорошо передает структуру системы элементов. Различие состоит лишь в том, что 4*f*- и 5*f*-элементы в шестом и седьмом периодах следуют не непосредственно за 6*s*- и

Таблица 10.1. Структура периодической системы элементов

Период	Достраиваемые подуровни				Число элементов в периоде
	s-элементы	f-элементы	d-элементы	p-элементы	
1	1s (1)	—	—	—	2
2	2s (2)	—	—	2p (3)	8
3	3s (3)	—	—	3p (4)	8
4	4s (4)	—	3d (5)	4p (5)	18
5	5s (5)	—	4d (6)	5p (6)	18
6	6s (6)	4f (7)	5d (7)	6p (7)	32
7	7s (7)	5f (8)	6d (8)	7p (8)	27

7s-элементами, а за лантаном, электронная формула которого $[\text{Xe}]6s^25d^1$, и актинием $[\text{Rn}]7s^26d^1$. Это отклонение от последовательности, представленной в табл. 10.1, является следствием крайне незначительной разницы в энергиях 5d- и 4f-подуровней, а также 6d- и 5f-подуровней (см. рис. 10.1).

Периоды и группы. Заряд ядра определяет порядковый номер элемента в периодической системе. С ростом порядкового номера усложняется структура периодов и увеличивается число элементов в них (см. табл. 10.1). Первый период образован только двумя s-элементами, второй и третий содержат по восемь элементов (по два s- и по шесть p-элементов), четвертый и пятый периоды включают, помимо того, по десять d-элементов и состоят из 18 элементов, а шестой и седьмой периоды имеют в составе еще и по четырнадцать f-элементов. Шестой период содержит 32, а незаконченный седьмой период — 27 элементов. В периодах происходит повторение строения валентных электронных оболочек. Элементы с одинаковыми конфигурациями валентных оболочек образуют вертикально расположенные в периодической системе *подгруппы* и *группы*. Так как физические и химические свойства элементов определяются прежде всего их валентными электронными конфигурациями, эти свойства тоже периодически изменяются с ростом заряда ядер атомов.

Свойства химических элементов закономерно изменяются в периодах при переходе от щелочных металлов к благородным газам, а также в группах при переходе от элементов с малыми номерами периодов к элементам с большими номерами периодов, например при переходе от лития к францию или от фтора к астату. Оба типа переходов — по периоду и по группе — соответствуют росту зарядов ядер элементов.

Варианты таблиц периодической системы. Более наглядный *длиннопериодный вариант* (см. второй форзац) менее компактен. Он обладает следующими особенностями:

- вся таблица распадается на секции: s-, p-, d- и f-элементов (рис. 10.2);

- s-элементы образуют два вертикальных столбца — группы, p-элементы — шесть групп, d-элементы — восемь. По традиции состоящие из трех элементов семейства железа (железо Fe, кобальт Co, никель Ni), легких платиновых металлов (рутений Ru, родий Rh, палладий Pd) и тяжелых платиновых металлов (осмий Os, иридий Ir, платина Pt) объединяют в одну группу. Группы, состоящие из s- и p-элементов, называют A-группами. Группы d-элементов — B-группами*. В ШВ-группу включают также все f-элементы;

• неметаллы образуют в правой верхней части таблицы компактный «треугольник», состоящий из 1s- и части *p*-элементов:

				H	He	} <i>s</i> -элементы
B	C	N	O	F	Ne	
	Si	P	S	Cl	Ar	} <i>p</i> -элементы
		As	Se	Br	Kr	
			Te	I	Xe	
				At	Rn	

Элементы бор В, кремний Si, мышьяк As, теллур Te и астат At, лежащие на диагональной границе треугольника, иногда называют полуметаллами из-за их двойственных свойств.

Короткопериодный вариант таблицы получен механическим выносом *f*-элементов в отдельную подтаблицу и внесением *d*-элементов в группы *s*- и *p*-элементов с тем же числом внешних электронов. Особенности этого варианта состоят в следующем:

- *f*-элементы выносятся в отдельную подтаблицу;
- в каждом периоде, начиная с четвертого (т. е. в периодах, содержащих *d*-элементы), появляются два ряда;
- группы элементов раздваиваются, в результате чего появляются подгруппы: А-подгруппы состоят из *s*- и *p*-элементов, В-подгруппы — из *d*-элементов. Иногда А-подгруппы называют главными, а В-подгруппы — побочными. Подобие между элементами А- и В-подгрупп одной группы очень поверхностно;

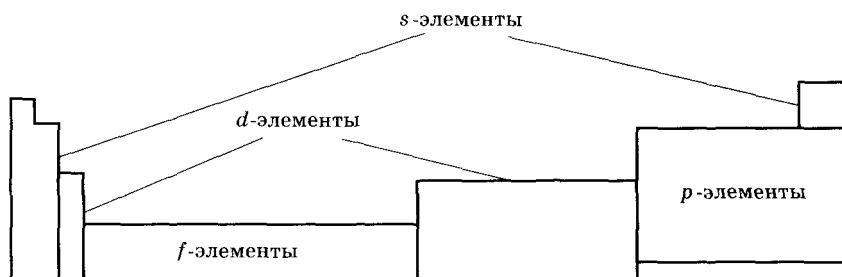


Рис. 10.2. Расположение секций *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов в длиннопериодном варианте периодической системы

* Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендует общую сквозную нумерацию групп арабскими цифрами с 1 по 18. На втором форзаце учебника рекомендуемые ИЮПАК номера групп помещены под общепринятыми в настоящее время.

• восьмая группа включает А-подгруппу благородных газов и В-подгруппу семейств железа и платиновых металлов.

Чаще применяют короткопериодный вариант, так как его таблица компактнее.

10.3. Периодичность изменения свойств атомов элементов

К числу важнейших свойств атома относятся: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и радиус Ван-дер-Ваальса.

Энергия ионизации — это энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из изолированного, свободного атома, находящегося в основном состоянии, на бесконечно большое расстояние.

Различают первую I_1 , вторую I_2 и последующие энергии ионизации, т. е. энергии, отвечающие удалению первого, второго и каждого из последующих электронов.

Удаление первого электрона описывается уравнением

$$\text{Э} = \text{Э}^+ + e^- - I_1$$

где Э — атом элемента; Э^+ — однозарядный катион элемента; e^- — электрон; I_1 — первая энергия ионизации.

Первые энергии ионизации с увеличением заряда атомного ядра z изменяются периодически (рис. 10.3, а): в пределах периода I_1 в общем растет, после завершения периода I_1 резко падает, и с началом нового периода снова растет. По группам значения I_1 уменьшаются. Это уменьшение сильнее всего выражено в подгруппе благородных газов и слабо — в подгруппе щелочных металлов.

Зависимости энергий ионизации от зарядов атомных ядер несут большую информацию о характере взаимодействия электронов разных подуровней с ядром, об *экранировании заряда ядра*. Оно состоит в том, что в многоэлектронных атомах на электроны самых удаленных от ядра валентных подуровней действует не полный заряд ядра z , а значительно меньший *эффективный заряд* $z_{\text{эф}}$. Находящиеся между валентными электронами и ядром электроны нижних подуровней становятся электрическим экраном.

Кроме экранирования, проявляется значительное взаимное отталкивание электронов, если они занимают одну и ту же область пространства, например одну орбиталь.

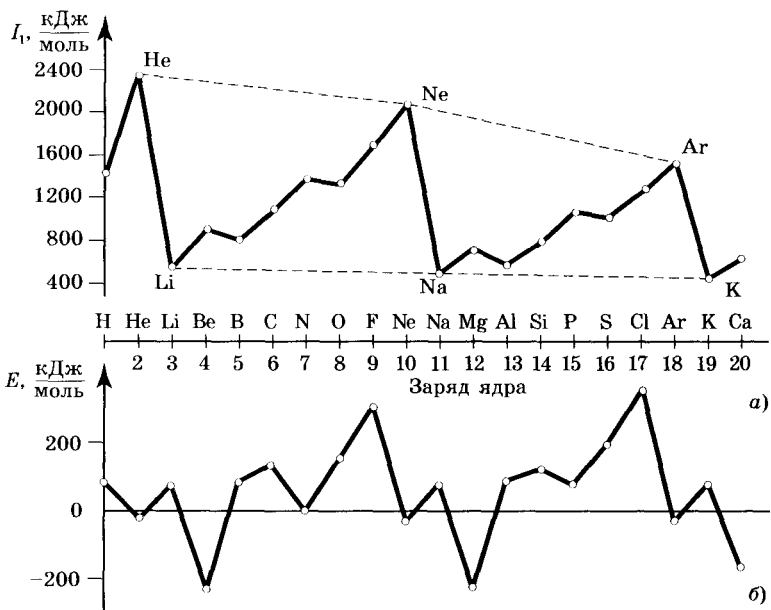


Рис. 10.3. Периодические зависимости первых энергий ионизации I_1 (а) и энергий сродства к электрону (б) от заряда ядра для элементов первого, второго и третьего периодов

В первом периоде I_1 атома He только на 40% больше I_1 атома H из-за взаимного отталкивания двух электронов $1s^2$ -подуровня (см. рис. 10.3, а). У атома Li энергия ионизации I_1 резко уменьшается, так как размеры $2s$ -электронного облака гораздо больше размеров $1s$ -облака, которое очень эффективно экранирует ядро и снижает $z_{\text{эф}}$. При переходе к Be эффект экранирования остается тем же и значения $z_{\text{эф}}$ и I_1 растут. Но у Be завершается $2s$ -подуровень и возникает новый электронный экран, который лишь немного снижает I_1 у атома B, так как $2s$ - и $2p$ -облака имеют приблизительно одинаковые размеры. Далее до атома N происходит рост $z_{\text{эф}}$ и I_1 .

У атома O начинается заполнение p -орбиталей вторыми электронами. Энергия взаимного отталкивания двух электронов в небольшом объеме гантелевидного $2p$ -облака проявляется в уменьшении I_1 у атома O. Затем снова идет рост $z_{\text{эф}}$ и I_1 . После завершения $2p$ -подуровня (атом Ne) I_1 снова резко падает, так как у атома Na начинает заполняться $3s$ -подуровень. Дальнейшие изменения I_1 в третьем периоде повторяют второй период.

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется в результате присоединения электронейтральным атомом электрона и превращения его в анион:



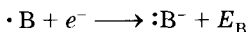
В целом с ростом порядкового номера элемента в периоде сродство к электрону растет, а при движении по группе падает (рис. 10.3, б). Наблюдаемые закономерности изменения E объясняются теми же причинами, что и изменения I_1 .

Электроотрицательность — это мера способности атома элемента к приобретению отрицательного заряда при образовании химической связи.

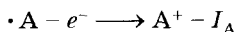
Электроотрицательность χ вычисляют на основе различных данных. Метод расчета χ , предложенный Р. Малликенем, основан на измерении значений энергии ионизации и сродства к электрону. Принципиальные основы метода можно объяснить на следующем примере.

Рассмотрим два крайних случая, которые возможны при образовании молекулы АВ из различных атомов А и В, отдающих на образование связи по одному электрону.

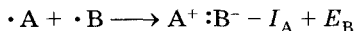
Если электронная пара целиком переходит к атому В, то этот атом превращается в анион, и присоединение электрона характеризуется сродством к электрону атома В:



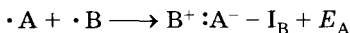
Атом А в этом случае теряет электрон и превращается в катион, при этом затрачивается энергия I_A :



В целом энергия этой реакции характеризуется суммой ($-I_A + E_B$):



Если же электронная пара переходит к атому А, то энергия реакции характеризуется суммой ($-I_B + E_A$):



Известно, что из двух возможных реакций протекает та, в результате которой выделяется больше энергии. Таким образом, если сумма

Таблица 10.2. Электроотрицательности s- и p-элементов

						H 2,2
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,0	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96

$(-I_A + E_B)$ больше, чем сумма $(-I_B + E_A)$, т. е. если $-I_A + E_B > -I_B + E_A$, то образуется $A^+ : B^-$.

После прибавления к обеим сторонам этого неравенства суммы $I_A + I_B$ и сокращения величин I с разными знаками получаем условие образования $A^+ : B^-$:

$$E_B + I_B > E_A + I_A.$$

Таким образом, мерой способности атома к приобретению электронной пары, его электроотрицательности, может служить величина, пропорциональная $(I + E)$. Главный недостаток метода Малликена заключается в том, что далеко не всегда можно с высокой точностью определить значение сродства к электрону.

Широко распространенная шкала электроотрицательностей, основанная на термохимических данных, была предложена Л. Полингом (табл. 10.2).

Из табл. 10.2 видно, что с ростом порядкового номера элемента электроотрицательности увеличиваются внутри периода и уменьшаются внутри группы.

Радиус атома по Ван-дер-Ваальсу — это половина кратчайшего расстояния, на которое могут сблизиться ядра двух одинаковых атомов, если они принадлежат разным молекулам.

Например, на рис. 10.4 показано кратчайшее расстояние между ядрами атомов хлора, принадлежащих разным молекулам.

Радиусы Ван-дер-Ваальса уменьшаются по периоду и увеличиваются по группе (табл. 10.3). Причина этого заключается в уменьшении размеров внешних электронных орбиталей при

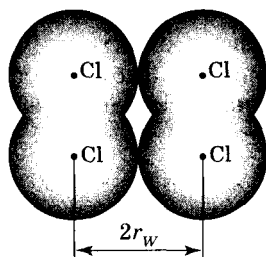


Рис. 10.4. Радиусы Ван-дер-Ваальса r_w атома хлора в молекуле Cl_2

Таблица 10.3. Радиусы Ван-дер-Ваальса r_w

Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм
H	120	N	155	O	150	F	155
		P	185	S	180	Cl	180
		As	200	Se	200	Br	190
		Sb	220	Te	220	I	204

росте заряда ядра в периоде. В группе радиусы Ван-дер-Ваальса увеличиваются из-за того, что с ростом номера элемента в подгруппе всегда увеличивается число экранирующих подуровней остова атома.

10.4. Периодичность изменения общих химических свойств элементов

Общими химическими свойствами элементов будем называть такие свойства, которые проявляются ими во многих соединениях и являются обычными, типичными для них. К числу общих свойств относят металличность или неметалличность элемента, его кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства и способность к участию в комплексообразовании.

Металлы и неметаллы. Понятие о металлической или неметаллической природе элемента является основным, так как оно очень тесно связано со всеми остальными общими химическими понятиями. Количественно металличность и неметалличность определяются электроотрицательностью элемента. Чем ниже электроотрицательность, тем больше *электроположительность*, тем ярче выражены металлические свойства. И наоборот, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее выражены его неметаллические свойства. Характерные свойства металлов и неметаллов показаны в табл. 10.4.

По периодам металличность уменьшается, неметалличность увеличивается. По группам металличность возрастает. Самым ярко выраженным металлом является цезий. Неметаллические свойства сильнее всего выражены у фтора.

Кислотно-основные свойства. Наиболее электроположительные металлы — щелочные — образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородсодержащие кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно на примере следующих соединений элементов третьего периода:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
сильное	слабое	амфотер-	очень	слабая	сильная	очень
основа-	основа-	ное осно-	слабая	кислота	кислота	сильная
ние	ние	вание	кислота			кислота

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот.

В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований: $\text{Be}(\text{OH})_2$ является амфотерным соединением, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот: H_2O — амфолит, H_2Te — довольно сильная кислота.

Окислительно-восстановительные свойства. Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей. По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается в последовательности Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых ими степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl — семь (табл. 10.5).

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель — иод.

Таблица 10.4. Характерные свойства металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Металлический блеск, отсутствие окраски	Отсутствие блеска, наличие окраски
Пластичность в кристаллическом состоянии	Отсутствие пластичности, хрупкость в кристаллическом состоянии
Электрическая проводимость и теплопроводность	Электро- и теплоизоляционные свойства
В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде катионов	В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде анионов
Образуют сильные или слабые основания	Образуют сильные и слабые кислоты

Таблица 10.5. Степени окисления элементов третьего периода

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
			-4			
				-3		
					-2	
						-1
0	0	0	0	0	0	0
+1		(+1)		(+1)		(+1)
	+2		(+2)		(+2)	
		+3		+3		+3
			+4		+4	(+4)
				+5		+5
					+6	
						+7

Комплексообразование. Способность к комплексообразованию (см. гл. 13) изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

10.5. Периодическая система и распространенность химических элементов в природе

Распространенность и миграцию химических элементов в геосферах изучает наука *геохимия*. Геосферы — это концентрические оболочки Земли, различающиеся плотностью и химическим составом. К их числу относятся ядро, мантия, земная кора, гидросфера, атмосфера и магнитосфера. Земная кора и расположенная под ней часть верхней мантии Земли (субстрат) образуют литосферу. Глубина литосферы колеблется от 50 до 200 км. Область распространения жизни на Земле выделяют в особую оболочку — биосферу. В нее входят: нижняя часть атмосферы (тропосфера), гидросфера и верхняя часть литосферы. Особую роль в биосфере играет *живое вещество* — совокупность живых организмов, выраженная в единицах массы и энергии (определение В. И. Вернадского). Геохимическую деятельность живого вещества изучает *биогеохимия*.

Основоположниками геохимии были российские ученые В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман и норвежский ученый В. М. Гольдшмидт.

Распространенность химических элементов. Содержание каждого из химических элементов в геосферах установлено путем обобщения результатов огромного числа анализов образцов горных пород, речной, озерной, морской и океанической воды, воздуха, растительных и животных организмов. Проанализированы также метеориты и доставленные космическими аппаратами образцы лунного грунта. При помощи спектрального анализа изучен состав космических объектов: звезд, планет, астероидов, комет, межзвездных газа и пыли. В результате этой гигантской работы установлены *кларки* химических элементов.

Число, выражающее среднее содержание химического элемента на Земле в целом, в каждой из геосфер в отдельности, а также в живом веществе, называют кларком.

Известны кларки и для космических объектов: лунных пород, атмосферы Солнца и других звезд.

В. М. Гольдшмидт сформулировал основной закон геохимии.

Кларки химических элементов зависят от строения атомного ядра, а распределение элементов, обусловленное их миграцией, — от строения электронных оболочек.

В табл. 10.6 приведены кларки (массовые доли в %) десяти наиболее распространенных в литосфере элементов.

Из табл. 10.6 видно, что в литосфере преобладают элементы с небольшими атомными массами. Их называют легкими элементами. Из приведенных в таблице элементов самую большую атомную массу имеет железо. Все они располагаются в верхней части периодической системы: в периодах с первого по четвертый включительно. У большинства из них четное число протонов и нейтронов в атомном ядре. Высокими кларками отличаются элементы, у которых преобладают изотопы с атомными массами, кратными четырем.

Элементы с кларками менее 0,01—0,001% называют *редкими*. Если они при этом не образуют собственных минералов,

Таблица 10.6. Наиболее распространенные элементы литосферы

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	H
Порядковый номер (число протонов в ядре)	8	14	13	26	20	12	11	19	22	1
Атомная масса наиболее распространенного изотопа	16	28	27	56	40	24	23	39	48	1
Кларк (массовая доля, %)	46,1	26,7	8,1	6,0	5,0	3,0	2,3	1,6	0,6	0,11

а встречаются в виде примесей в минералах других элементов, их называют *редкими рассеянными* элементами.

Геохимическая классификация элементов. Особенности миграции химических элементов нашли отражение в их геохимической классификации. Наибольшее распространение получила классификация, предложенная В. М. Гольдшмидтом, который разделил все химические элементы на четыре группы.

Атмофильные элементы — благородные газы, водород и азот — присутствуют в виде атомов или двухатомных молекул в атмосфере и в этом состоянии непосредственно не взаимодействуют с другими элементами.

Литофильные элементы — кислород, кремний, алюминий, магний, галогены, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы — образуют горные породы земной коры (оксиды, силикаты, солеобразные минералы) и гидратированные ионы гидросферы. Все они обладают большим сродством к кислороду.

Халькофильные элементы — медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, сурьма и другие — встречаются в сульфидных рудах. Все они обладают большим сродством к сере.

Сидерофильные элементы — железо, кобальт, никель, молибден, металлы семейства платины — преобладают в земном ядре в элементном состоянии.

Атмофильные элементы образуют VIIIA-подгруппу и входят в состав первого (водород и гелий) и второго (азот) периодов. Большая часть литофильных элементов находится в левой половине периодической таблицы (табл. 10.7), некоторые из них — в правой половине. Сидерофильные элементы расположены в середине таблицы. Справа от них находятся халькофильные элементы.

Макроэлементы и микроэлементы. В литосфере макроэлементами считаются те, содержание которых превышает 1% (см. табл. 10.6). В живых организмах к макроэлементам относят те химические элементы, содержание которых превышает 0,1%. Макроэлементами в живом веществе являются: **кислород, водород, углерод, азот, кальций, сера, фосфор, калий, магний, железо, кремний, натрий, хлор и алюминий.** Их роль в живых организмах различна. Первые десять элементов (их названия выделены в перечне полужирным шрифтом) жизненно необходимы для животных и для растений. Натрий и хлор, безусловно, нужны всем животным и полезны для некоторых видов растений. Биологические функции кремния и алюминия изучены недостаточно. Все макроэлементы живого вещества располагаются в верхней части периодической системы. Большинство из них входит в состав второго и третьего периодов.

Содержание микроэлементов в живом веществе значительно меньше, чем содержание макроэлементов. К числу жизненно не-

Таблица 107. Классификация элементов по Гольдшмиду

Периоды	Группы элементов																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	[Tc]	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	[Po]	At	[Rn]
7	[Fr]	Ra	[Ac]															

Примечание. Светлой заливкой обозначены атмосферные элементы, темной — сидерофильные элементы, штриховой — халькофильные элементы, без выделения — литофильные элементы.

обходимых микроэлементов для всех видов растений относят: **бор, марганец, медь, молибден и цинк**. Некоторые микроэлементы полезны только отдельным видам растений или микроорганизмов. К их числу принадлежат кобальт, мышьяк, бром, фтор, иод, литий, никель, рубидий, селен, стронций, титан, ванадий.

Животным и человеку для нормального роста и развития из микроэлементов необходимы: **марганец, медь, цинк, кобальт, молибден, иод, фтор, селен**.

Недостаток или избыток микроэлементов в почвах, водах, атмосфере, кормах и продуктах питания может служить причиной заболеваний растений, животных и человека, которые называют эндемическими заболеваниями или биогеохимическими эндемиями. Для предотвращения недостатка микроэлементов в почвах применяют микроудобрения. Для борьбы с эндемическими заболеваниями человека используют фторирование питьевой воды и введение соединений фтора в зубные пасты, иодирование поваренной соли, препараты, содержащие жизненно необходимые микроэлементы. В рационы сельскохозяйственных животных включают минеральную подкормку.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. По содержанию в живых организмах макроэлементами считают O, H, C, N, Ca, S, P, K, Mg, Fe. Назовите среди них *s*-, *p*- и *d*-элементы. Проанализируйте распределение биогенных макроэлементов по периодам и группам периодической системы.
2. Запишите электронные и электронно-структурные формулы следующих атомов:

B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg
Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca

и сравните их. Объясните изменения физических свойств атомов в пределах каждого из рядов на основе электронного строения атомов. Что отличает Na, Mg, K, Ca, Ne и Ar от остальных элементов? Как связаны химические свойства элементов с их электронным строением?

3. Что позволяет считать некоторые элементы химическими аналогами? В чем проявляется близость химических свойств элементов-аналогов? Рассмотрите вопрос на примерах C—Si, N—P, O—S, F—Cl, Na—K, Mg—Ca. Для этого запишите и сравните электронные и электронно-структурные формулы перечисленных элементов.
4. Атомы щелочных металлов можно считать водородоподобными, так как их валентные оболочки имеют лишь по одному электрону. Почему первые энергии ионизации и энергии сродства к электрону у них меньше, чем у атома водорода. Почему I_1 и E у атомов галогенов гораздо больше, чем у атомов водорода и щелочных металлов?

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Типы связей: ковалентная, ионная, полярная, координационная, металлическая, водородная.

Характеристики связей: электрические дипольные моменты, эффективные заряды атомов, степень ионности, направленность и насыщенность, энергия и длина связи.

Метод валентных связей и особенности используемой в нем волновой функции. Сигма- и пи-связи. Типы гибридизации атомных орбиталей и геометрия молекул. Неподеленные электронные пары молекул.

Метод молекулярных орбиталей и особенности используемой в нем волновой функции. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Их заполнение электронами, порядок и энергия связей. Связи в двухатомных гомоядерных молекулах.



Проявление свойств химических связей в твердом состоянии вещества. Особенности ионной связи и строение ионных кристаллов с одноатомными и многоатомными ионами. Свойства ионных кристаллов. Металлическая связь и строение металлических кристаллов. Специфические свойства металлов. Молекулярные и каркасные кристаллы, их свойства.

Применение теории химической связи в химии и биологии. Энергия ковалентных связей и энергетика химических реакций. Предсказание геометрии молекул. Каркасные и пространственные изображения молекул. Гибкость биомолекул как результат свободного вращения вокруг σ -связей.

Взаимодействие биомолекул с водой как следствие образования водородных связей и взаимодействия диполей воды с атомами, имеющими значительные заряды.

11.1. Типы и характеристики химической связи

Химическая связь — это взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул и кристаллов простых и сложных веществ и обеспечивающее их устойчивость.

Квантовая химия описывает химическую связь как результат электростатического взаимодействия между электронами валентных подуровней и положительно заряженными остовами атомов. Вещества, образующиеся благодаря возникновению хи-

мических связей, могут быть твердыми, жидкими и газообразными, они обладают широчайшим набором физических и химических свойств. Разнообразие строения и свойств химических соединений определяется особенностями свойств атомов и характером распределения электронной плотности между ними. Поэтому химические связи классифицируют по типу распределения электронной плотности.

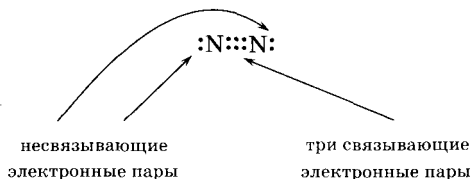
Типы химических связей. Можно выделить следующие типы химических связей: ковалентная, ионная, полярная, координационная, металлическая, водородная.

Ковалентная связь образуется атомами одного и того же элемента, если каждый из них предоставляет для образования общих электронных пар неспаренные электроны своих валентных орбиталей. В результате обобществления двух электронов двух атомов возникает связывающая электронная пара. Электронная плотность связывающей пары имеет сгущение, располагающееся строго симметрично относительно связанных одинаковых атомов. Это сгущение стягивает положительно заряженные остовы атомов, энергия системы из двух атомов уменьшается, возникает связь. Чтобы отличить связывающую электронную пару, в графических формулах ее изображают двумя точками, расположенными между символами элементов, например $\text{H} : \text{H}$. Другие, несвязывающие, т. е. не участвующие в образовании связи, электронные пары атомов также изображают двумя точками, но их располагают не между символами элементов, а вблизи символа того атома, которому принадлежат несвязывающие электронные пары:



Ковалентная связь, осуществляемая одной электронной парой, называется одинарной.

В некоторых молекулах ковалентная химическая связь может образовываться не одной, а двумя или тремя электронными парами. В таких случаях говорят об образовании *кратной химической связи* (двойной или тройной). Например, в молекуле азота образуется тройная связь:



Ионная связь образуется противоположно заряженными ионами, притягиваемыми друг к другу электростатическими силами.

Так, электростатическое взаимодействие в вакууме катиона Na^+ и аниона Cl^- приводит к образованию существующей в парах двухатомной молекулы Na^+Cl^- . Взаимодействие этих молекул приводит к их конденсации и образованию ионных кристаллов хлорида натрия NaCl . И в молекуле Na^+Cl^- , и в кристаллах NaCl почти не происходит обобществления электронов: атом натрия почти полностью отдает свой электрон атому хлора. Оба атома при этом приобретают устойчивые электронные конфигурации благородных газов.

Полярная связь является промежуточной между ковалентной и ионной. Сгущение электронной плотности между связанными полярной связью атомами смещено к более электроотрицательному из них. Другими словами, связывающая электронная пара в большей мере принадлежит более электроотрицательному атому. Полярные связи могут быть кратными.

Координационная связь в простейшем случае эквивалентна полярной связи, образуемой одной электронной парой. Ее отличие состоит лишь в механизме возникновения: она образуется, если один из атомов (донор) предоставляет для обобществления электронную пару, а второй (акцептор) — вакантную орбиталь, т. е. она является донорно-акцепторной.

Металлическая связь близка по природе к ковалентной, но отличается от нее тем, что обобществление электронов при ее образовании осуществляется сразу многими атомами.

Водородная связь является дополнительной связью атома водорода, уже входящего в состав соединения (см. раздел 14.4).

Характеристики химической связи. Важнейшие характеристики связи — это энергия, длина, степень ионности и направленность связи.

Энергия и длина связи. Любая молекула может образоваться из свободных атомов только при условии, что ее полная энергия меньше суммы полных энергий свободных атомов.

Сила, вызывающая образование химической связи, является равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения начинают действовать между двумя произвольными атомами на расстояниях, в несколько раз превышающих их диаметры. Это силы взаимодействия валентных электронов одного из атомов с положительно заряженным остовом другого атома. Силы отталкивания проявляются на гораздо меньших расстояниях, чем силы притяжения, но они гораздо быстрее

возрастают, так как обусловлены взаимодействием двух положительно заряженных атомных остовов.

Построим график зависимости полной энергии E системы из двух атомов от расстояния между ядрами этих атомов d (рис. 11.1, а). За начало координат примем ядро одного из атомов и представим, что ядро второго атома приближается к нему по оси абсцисс. Полную энергию этой системы примем равной нулю при больших расстояниях между атомами. Пусть силы притяжения становятся заметными, когда ядро второго атома оказывается в точке a . Стягивая атомы, силы притяжения совершают работу и уменьшают E по мере сближения атомов на участке ab . Но, начиная с точки b , становятся заметными также и силы взаимного отталкивания электронных остовов, препятствующие слиянию атомов. Они постепенно возрастают при дальнейшем сближении атомов и на расстоянии d_0 между ядрами уравнивают силы притяжения. Межъядерное расстояние d_0 называется *длиной связи*. В точке d_0 кривая полной энергии E имеет минимум. Разность энергий, отвечающая минимуму кривой $E - d$, называется *энергией связи* $E_{\text{св}}$. При дальнейшем сближении атомов преобладающими становятся силы отталкивания, и полная энергия системы E резко возрастает.

Связь образуется только при наличии минимума на кривой $E - d$. Если при любых расстояниях между двумя атомами силы

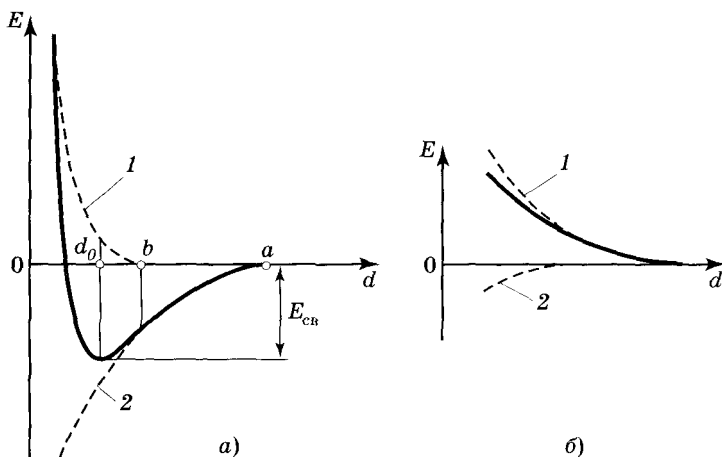


Рис. 11.1. Зависимость полной энергии E от межъядерного расстояния d между произвольными атомами:

1 — увеличение энергии системы в результате отталкивания; 2 — уменьшение энергии системы в результате притяжения

отталкивания между ними преобладают над силами притяжения, то кривая $E - d$ не имеет минимума (рис. 11.1, б) и связь не образуется.

Химическая связь отвечает наиболее энергетически выгодному состоянию системы из двух атомов. Она характеризуется экспериментально измеряемыми величинами — энергией связи $E_{\text{св}}$ и длиной связи d_0 .

Длина химической связи — это расстояние между ядрами атомов, образующих данную связь.

Энергия химической связи — это минимальная энергия системы из двух атомов.

Данное определение относится к *энергии образования связи*, которая всегда имеет отрицательные значения. Если же осуществить обратный процесс, т. е. разорвать химическую связь, и измерить затраченную на это энергию, то можно определить *энергию разрыва связи*, которая равна по абсолютной величине энергии образования связи, но в отличие от нее всегда имеет положительные значения. Например, энергия образования связи Н—Н равна -436 кДж/моль, а энергия разрыва этой связи составляет $+436$ кДж/моль.

Энергия и длина связи определяются природой взаимодействующих атомов.

Степень ионности связи. В двухатомной молекуле, состоящей из атомов разных химических элементов, осуществляется полярная химическая связь. Связывающая электронная пара смещена к атому более электроотрицательного элемента. В результате он приобретает небольшой отрицательный заряд $q-$, а второй атом — равный ему по абсолютной величине положительный заряд $q+$. Такая молекула представляет собой *электрический диполь* и может быть охарактеризована *электрическим дипольным моментом*.

Электрический дипольный момент равен произведению положительного заряда диполя на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного полюса диполя к положительному:

$$\mu = ql, \quad (11.1)$$

где l — расстояние между зарядами.

Дипольный момент молекулы и расстояние между зарядами, которое равно длине связи, можно определить экспериментально, и на этой основе вычислить значения *эффективных зарядов атомов* q .

В молекулах с чисто ковалентной связью H_2 , N_2 , O_2 и т. п. эффективные заряды атомов равны нулю. В молекулах, состоящих из атомов разных химических элементов, эффективные заряды не равны нулю, но не равны и расчетным зарядам, которые приписываются атомам, если химические связи рассматриваются как чисто ионные. (Расчетные заряды совпадают по числовому значению со степенями окисления. См. гл. 12.) Например, в молекуле HF , если ее рассматривать как ионное соединение, заряд атома фтора должен быть равен -1 , а заряд атома водорода $+1$. Рассчитанный же на основе экспериментальных данных эффективный заряд атома фтора равен $-0,42$, а заряд атома водорода $+0,42$ (табл. 11.1). Такие значения эффективных зарядов атомов свидетельствуют о том, что в молекуле HF электронная плотность смещена в сторону атома F , но полной передачи электрона от атома H к атому F нет. Другими словами, химическая связь в молекуле фтороводорода является промежуточной по характеру распределения электронной плотности между чисто ионной и чисто ковалентной, т. е. *полярной связью*.

Для оценки вклада ионного и ковалентного механизмов в образование полярной связи можно воспользоваться значением эффективного заряда атома.

Степень ионности связи i равна отношению эффективного $q_{эф}$ и расчетного $q_{расч}$ зарядов атома:

$$i = \frac{q_{эф}}{q_{расч}} 100\%. \quad (11.2)$$

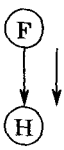
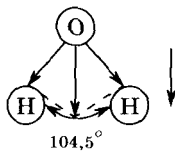
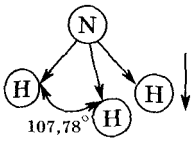
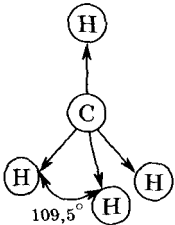
Степень ионности связи равна нулю в состоящих из одинаковых атомов молекулах с чисто ковалентными связями, например, в H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , P_4 , S_8 , но нет молекул, в которых она равна 100%. Молекулы с чисто ионными связями не существуют.

Близкими к 100% степенями ионности обладают связи между самыми электроположительными и самыми электроотрицательными элементами. Это связи в молекулах галогенидов щелочных металлов, аналогичных существующей в парах молекуле LiF . Степень ионности этой связи равна 89%.

Большинство молекулярных соединений, например HF , H_2O , NH_3 , CH_4 , существующих при обычных температурах, имеют полярные связи. Наибольшей ионностью среди таких молекул обладает HF . Как показано в табл. 11.1, степень ионности связи $H-F$ составляет 42%.

Если эффективные заряды неизвестны, то для очень приближительной оценки степени ионности одинарных полярных связей можно воспользоваться зависимостью i от разности элект-

Таблица III. Электрические дипольные моменты молекул HF, H₂O, NH₃, CH₄ как векторные суммы дипольных моментов связей

Молекула*	Дипольный момент молекулы $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м ^{2**}	Дипольный момент связи $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Эффективный заряд атома водорода	Степень ионности связи, %
	6,42	6,42	+0,42	42
	6,17	5,04	+0,33	33
	4,44	4,37	+0,27	27
	0	-1,33	+0,065	6,5

* Стрелками показаны направления дипольных моментов связей и молекул в целом.

** Единицей измерения электрического дипольного момента является Кл·м (кулон·метр).

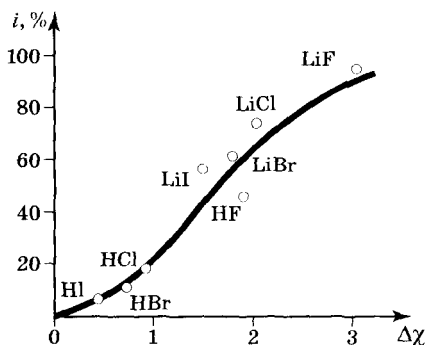


Рис. 11.2. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ образующих ее атомов

дипольный момент связи. Например, в молекуле H_2O каждая из связей $\text{O}-\text{H}$ имеет свой дипольный момент, равный произведению эффективного заряда атома H на расстояние между ядрами O и H и направленный от ядра атома кислорода к ядру атома водорода.

Электрические дипольные моменты — векторные величины, поэтому дипольные моменты связей можно суммировать как векторы. В табл. 11.1 показано, как в результате суммирования векторов дипольных моментов связей $\text{O}-\text{H}$ формируется дипольный момент молекулы воды.

Если дипольный момент молекулы отличен от нуля, то молекула называется полярной.

Например, молекулы H_2O и NH_3 полярны, так как суммирование дипольных моментов связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ дает отличные от нуля дипольные моменты молекул. Молекула HF также полярна, так как в ней, как и в любой двухатомной молекуле, дипольные моменты молекулы и связи совпадают.

Если дипольный момент молекулы равен нулю, то молекула называется неполярной.

В молекуле CH_4 дипольные моменты связей направлены таким образом, что их векторная сумма равна нулю. В результате молекула CH_4 неполярна, хотя каждая из связей $\text{C}-\text{H}$ обладает дипольным моментом.

Направленность связей. Преимущественно ковалентные связи являются направленными. Направленность связей харак-

троотрицательностей $\Delta\chi$ атомов, образующих данную связь (рис. 11.2). Значение $\Delta\chi \approx 1,7$ соответствует степени ионности связи, равной 50%. Условно принимают, что связи с меньшей разностью электроотрицательностей являются преимущественно ковалентными, а с большей разностью — преимущественно ионными.

Аналогично электрическому дипольному моменту двухатомной молекулы можно описать электрический

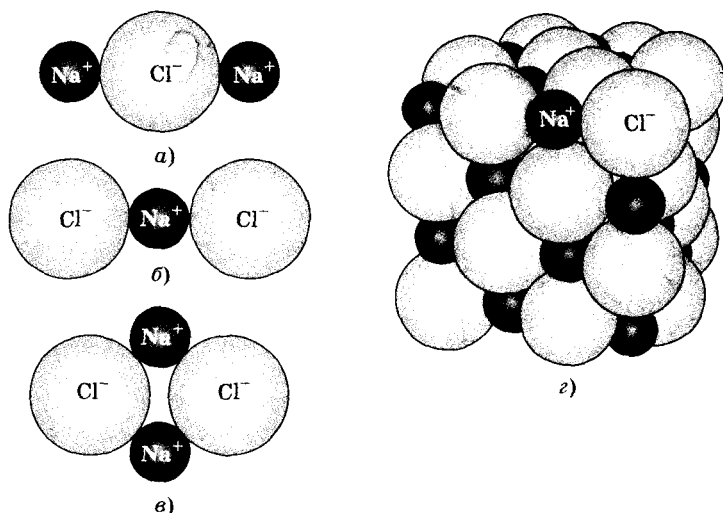


Рис. 11.3. Строение трехатомных ионов Na_2Cl^+ (а), NaCl_2^- (б), молекул Na_2Cl_2 (в) и ионных кристаллов NaCl (г)

теризуется *валентными углами* (углами между связями). Например, молекулы CH_4 , NH_3 , H_2O имеют строго определенные значения углов между связями. Точно так же строго определенными углами можно характеризовать любые ковалентные соединения. Различные экспериментальные методы нахождения валентных углов дают очень близкие результаты, валентные углы удается измерять с большой точностью.

Углы между преимущественно ковалентными связями и длины связей определяют строение многоатомных молекул и ионов, их структуру.

Полностью противоположными свойствами обладают преимущественно ионные связи. Им не свойственна ни направленность, ни насыщенность, так как кулоновское, электростатическое поле катионов и анионов направлено во все стороны (сферически симметрично) и его действие лишь ослабевает с расстоянием, но не исчезает и не насыщается.

Образование ионной молекулы Na^+Cl^- не исключает сильно кулоновского взаимодействия составляющих ее ионов с другими ионами. Поэтому в парах кристаллического хлорида натрия обнаруживаются трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , а также димеры Na_2Cl_2 и тримеры Na_3Cl_3 . Взаимное расположение ионов определяется их электростатическим взаимодействием.

Так, трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- являются линейными, так как два катиона Na^+ и два хлорид-иона Cl^- стремятся в них занять положения наибольшего удаления друг от друга (рис. 11.3, а и б). По тем же причинам молекула Na_2Cl_2 имеет форму, показанную на рис. 11.3, в. Ненасыщенность и ненправленность ионных связей проявляется и в образовании ионных кристаллических соединений типа NaCl , в которых каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака (рис. 11.3, г).

Строение и структуры соединений с ионными связями определяются электростатическими силами и размерами катионов и анионов.

11.2. Метод валентных связей

Основные положения метода валентных связей. В. Гейтлер и Ф. Лондон в 1927 г. впервые нашли приближенное решение уравнения Шрёдингера для молекулы H_2 . Позднее Л. Полинг, Дж. Слейтер и другие распространили этот метод на более сложные молекулы.

Уравнение Шрёдингера для молекулы H_2 можно записать в следующей форме:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_{\text{II}}) \Psi, \quad (11.3)$$

где x_1, y_1, z_1 — координаты первого электрона; x_2, y_2, z_2 — координаты второго электрона, остальные обозначения те же, что и в уравнении 9.3.

Отличие уравнения (11.3) от уравнения (9.3) состоит в том, что оно описывает поведение сразу двух электронов, которые находятся в поле двух ядер — протонов (рис. 11.4), а не одного электрона в поле одного ядра, как это было у атома водорода. При этом поведение двух электронов описывается одной общей для них волновой функцией Ψ . Потенциальная энергия E_{II} суммируется из шести слагаемых, четыре из которых характеризуют электростатическое взаимодействие противоположно заряженных частиц — взаимное притяжение, а

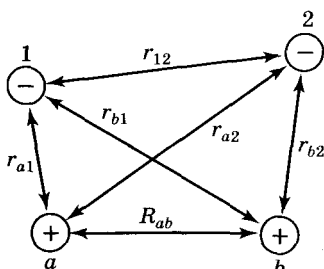


Рис. 11.4. Схематическое изображение молекулы водорода

два других — взаимное отталкивание частиц с одинаковым знаком заряда:

$$E_{\text{п}} = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right). \quad (11.4)$$

энергия отталкивания
энергия притяжения

Как и для атомов, каждое из решений уравнения Шрёдингера должно состоять из волновой функции Ψ и полной энергии E и определяться набором квантовых чисел. Однако даже для такой простой системы, какой является молекула водорода, чисто математическое решение уравнения Шрёдингера невозможно. Поэтому решают уравнение Шрёдингера путем подбора такой волновой функции, при подстановке которой в уравнение (11.3) получаются значения энергии связи $E_{\text{св}}$ и равновесного межъядерного расстояния d_0 , точно соответствующие экспериментальным значениям этих величин. Величины $E_{\text{св}}$ и d_0 можно определить, например, из спектров молекулы H_2 .

В. Гейтлер и Ф. Лондон предложили использовать в качестве приближенной общей волновой функции двух электронов молекулы H_2 линейную комбинацию (т. е. сумму или разность) произведений волновых функций двух атомов водорода:

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.5)$$

Оба произведения включают в себя волновые функции двух независимых атомов водорода. Волновые функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$, входящие в первое произведение, описывают ситуацию, когда электрон 1 принадлежит только ядру a , а электрон 2 — только ядру b . Волновые функции $\Psi_a(2)$ и $\Psi_b(1)$ получаются в результате так называемого электронного обмена, т. е. они означают, что электрон 2 полностью переходит к ядру a , а электрон 1 наоборот — к ядру b . Каждое из произведений в правой части уравнения (11.5) в отдельности не отражает реального состояния электронов в системе из двух сблизившихся атомов водорода. Так как различить электроны невозможно, в молекуле водорода вообще нельзя определить, какому же из двух ядер принадлежит каждый из электронов: оба электрона в равной мере принадлежат обоим ядрам. Это обобществление электронов в молекуле водорода и отражает волновая функция Гейтлера и Лондона.

Выражение (11.5) равноценно двум волновым функциям: $\Psi_{\text{с}}$, называемой *симметричной*, так как она не изменяется при за-

Таблица 11.2. Результаты экспериментальных и теоретических определений энергии и длины связи в молекуле H_2

Метод определения	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, пм
Спектроскопические эксперименты	432,07	74,116
Расчет Гейтлера и Лондона (1927)	303,0	86,9
Точный расчет с волновой функцией из 50 членов (1951)	$431,80 \pm 1,20$	74,127

мене электрона 1 на электрон 2, и Ψ_A , называемой *антисимметричной*, так как она при такой замене меняет свой знак:

$$\Psi_S = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1), \quad (11.6)$$

$$\Psi_A = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.7)$$

Решение уравнения (11.3) с использованием волновой функции Ψ_S приводит к получению зависимости полной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ними. Эта зависимость изображена на рис. 11.5 кривой 2. Минимум этой кривой означает уменьшение полной энергии системы при сближении атомов, т. е. образова-

ние химической связи. Рассчитанные с помощью волновой функции Ψ_S энергия связи и равновесное межъядерное расстояние довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 11.2).

Волновая функция Ψ_S , общая для двух электронов, описывает *электронную пару*. В соответствии с принципом Паули эти электроны различаются значениями спиновых квантовых чисел, так как три других квантовых числа для одной и той же волновой функции совпадают. Отсюда можно сделать вывод: *образование химической связи за счет спа-*

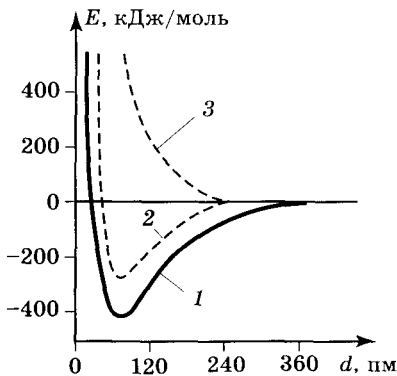


Рис. 11.5. Зависимость полной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния: 1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная с помощью функции Ψ_S ; 3 — рассчитанная с помощью функции Ψ_A

ривания электронов возможно только тогда, когда взаимодействующие электроны имеют антипараллельные спины.

Позже для расчета молекулы водорода были использованы волновые функции, состоящие из нескольких десятков членов, посредством которых удалось гораздо точнее описать электронное облако молекулы H_2 . Одновременно было достигнуто весьма хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений (см. табл. 11.2) энергии и длины связи в этой молекуле, но главными слагаемыми Ψ_S в улучшенных расчетах неизменно остаются $\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)$, предложенные Гейтлером и Лондоном и символизирующие электронную пару.

Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния, полученная при использовании волновой функции Ψ_A , изображена на рис. 11.5 кривой 3. На этой кривой отсутствует минимум. Это означает, что химическая связь образоваться не может, так как между атомами действуют только силы отталкивания. Волновая функция Ψ_A описывает систему из двух электронов с параллельными спинами. В соответствии с принципом Паули такая система не может быть устойчивой, электронные облака не перекрываются, а, наоборот, отталкиваются одно от другого.

Метод, использованный для расчета молекулы водорода, явился обоснованием метода валентных связей. Основные положения метода валентных связей можно сформулировать следующим образом.

- Одинарная ковалентная химическая связь между двумя атомами образуется обобществленной электронной парой. Электронная пара — это два электрона, имеющие общую волновую функцию и отличающиеся значениями спинового квантового числа.

- Связывающая электронная пара образуется при обобществлении, «перекрывании» орбиталей двух взаимодействующих атомов. Перекрываться могут только орбитали валентных электронных уровней. Перекрывание атомных орбиталей приводит к образованию связи только при совпадении знаков волновых функций для перекрывающихся частей орбиталей. Электронные остовы атомов участия в образовании связи не принимают.

- Уменьшение энергии системы при образовании ковалентной химической связи вызвано действием сил электрической природы: остовы взаимодействующих атомов притягиваются к зоне повышенной электронной плотности, которая возникает в пространстве между ядрами при перекрывании электронных

орбиталей. Чем больше перекрываются орбитали, тем прочнее связь и тем она короче.

Молекула водорода. Распределение электронной плотности в молекуле водорода имеет принципиальное значение для теории ковалентной связи. На рис. 11.6 четырьмя способами представлены результаты точных квантовых расчетов молекулы H_2 . Рис. 11.6, а — это трехмерная карта распределения электронной плотности ρ в координатах x, r , где x — ось, соединяющая ядра атомов водорода, r — расстояние от этой оси.

На рис. 11.6, б показано вертикальное сечение этой карты по оси x . Сплошная линия изображает электронную плотность молекулы водорода $\rho(H_2)$, а штриховые линии слева и справа от ядер атомов — электронные плотности $\rho(H_a)$ и $\rho(H_b)$ каждого из атомов, не образующих друг с другом связь, но сближившихся на длину связи d_0 . Между ядрами штриховой линией показана сумма электронных плотностей несвязанных атомов $\rho(H_a) + \rho(H_b)$. В средней точке связи электронная плотность молекулы $\rho(H_2)$ существенно больше, чем сумма плотностей несвязанных атомов. Это говорит о том, что *при образовании химической связи возникает область повышенной электронной плотности между ядрами атомов.*

На рис. 11.6, в изображена разность электронных плотностей молекулы водорода и несвязанных атомов $\Delta\rho = \rho(H_2) - [\rho(H_a) + \rho(H_b)]$. Эта кривая наглядно показывает, что между ядрами возникает избыток, сгущение электронной плотности, а с обеих сторон от ядер электронная плотность уменьшается.

На рис. 11.6, г разность электронных плотностей передана в виде контурной диаграммы. Здесь линии соединяют точки с равными значениями $\Delta\rho$. Сплошные линии соответствуют положительным значениям $\Delta\rho$: они охватывают область сгущения электронного облака. Штриховые линии отвечают отрицательным значениям $\Delta\rho$: они показывают, где электронная плотность в молекуле меньше, чем в несвязанных атомах.

Рис. 11.6 наглядно показывает, что *физическая причина электростатического стягивания ядер двух атомов водорода и образования ковалентной связи Н—Н заключается в убыли электронной плотности по обеим сторонам от ядер и ее увеличении в области между ядрами.* Любая другая одинарная ковалентная связь имеет аналогичную картину распределения электронной плотности.

Кратные связи. Если два атома обобществляют две или три электронные пары, то образуется кратная (двойная или тройная) связь. При образовании кратных связей электронные облака могут перекрываться разными способами.

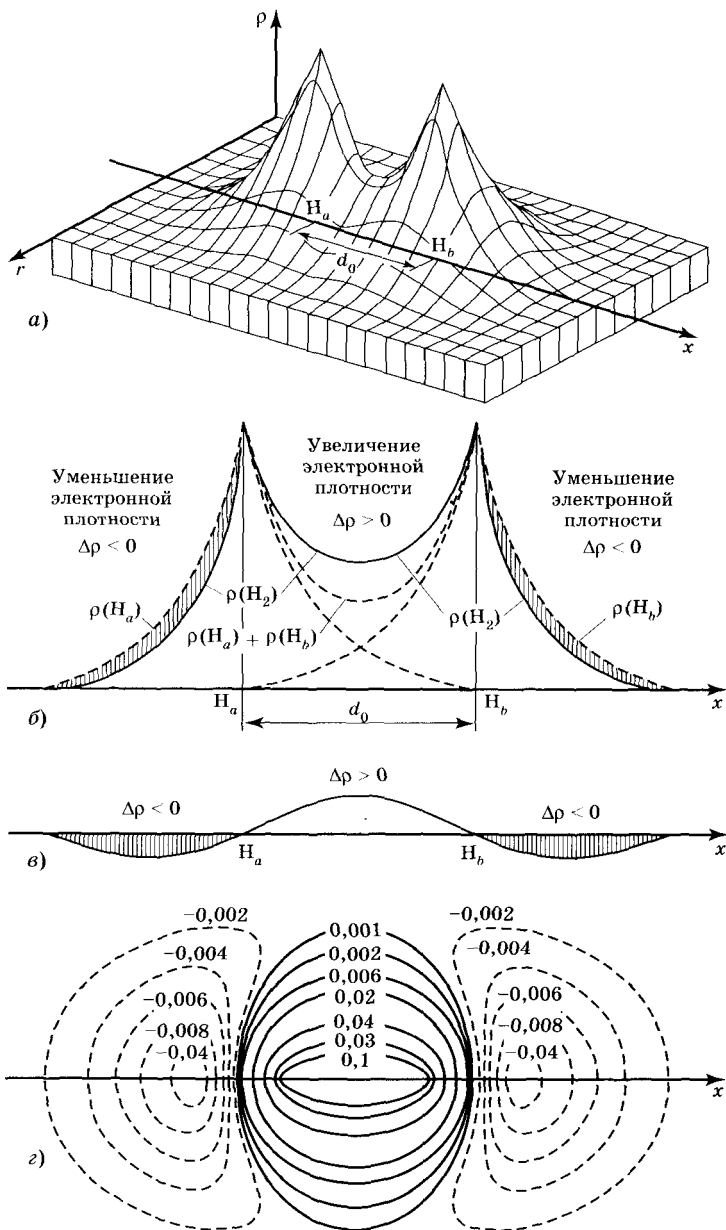







Рис. 11.6. Распределение электронной плотности в молекуле водорода: а — трехмерная карта электронной плотности молекулы водорода; б — сечение карты по оси x ; в — разность электронных плотностей; г — контурная диаграмма разности электронных плотностей

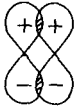
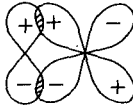
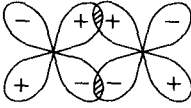
Если перекрывание атомных орбиталей происходит на межъядерной оси, то образуется сигма-связь (σ -связь).

Варианты перекрывания атомных орбиталей, приводящие к образованию σ -связи, таковы:

Атомные орбитали	s, s	s, p	p, p	s, d	p, d
Символ σ -связи	$\sigma_{s, s}$	$\sigma_{s, p}$	$\sigma_{p, p}$	$\sigma_{s, d}$	$\sigma_{p, d}$
Схема перекрывания					

Если перекрывание атомных орбиталей происходит по обе стороны от межъядерной оси, то образуется π -связь.

Вариантов образования π -связей немного:

Атомные орбитали	p, p	p, d	d, d
Символ π -связи	$\pi_{p, p}$	$\pi_{p, d}$	$\pi_{d, d}$
Способ перекрывания			

π -Связи никогда не образуются, если нет σ -связи. Иными словами, π -связи могут быть лишь в молекулах с двойными и тройными связями. Например, в молекуле N_2 тройная связь включает одну $\sigma_{p, p}$ - и две $\pi_{p, p}$ -связи. Между σ - и π -связями есть очень существенное различие. Оно состоит в том, что вокруг σ -связи возможно практически свободное осевое вращение (рис. 11.7, а). Напротив, вращение вокруг π -связи невозможно, так как каждая π -связь имеет две области перекрывания, и осевое вращение привело бы к исчезновению перекрывания и связи (рис. 11.7, б).

Валентность. В методе валентных связей валентность атома элемента определяется числом его химических связей в соединении. При этом учитывают связи, образованные как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизмам.

При образовании химической связи по обменному механизму каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по

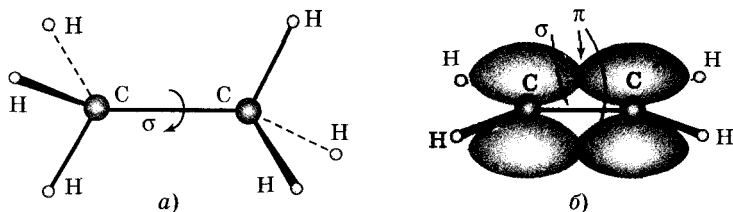
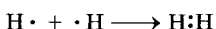


Рис. 11.7. Свободное вращение вокруг оси одинарной σ -связи в молекуле этана (а) и невозможность вращения вокруг оси двойной связи в молекуле этилена (б)

одному неспаренному электрону для образования связывающей электронной пары. Так образуется, например, молекула водорода:



При определении числа химических связей, которые атом элемента может образовывать по обменному механизму, следует учитывать, что при переходе атома в возбужденное состояние число его неспаренных электронов может увеличиваться в результате разделения некоторых электронных пар и перехода электронов на более высокие энергетические подуровни. Если энергия, затраченная на возбуждение атома, не очень велика, то она может компенсироваться энергией образующейся химической связи, и возбужденное состояние атома стабилизируется. Небольшими затратами энергии сопровождаются переходы электронов на более высокие подуровни внутри одного и того же энергетического уровня. Переходы электронов с подуровней одного энергетического уровня на подуровни другого могут требовать больших затрат энергии. Поэтому возбужденные состояния атомов, возникающие в результате таких переходов у элементов первых трех периодов, не могут стабилизироваться химической связью.

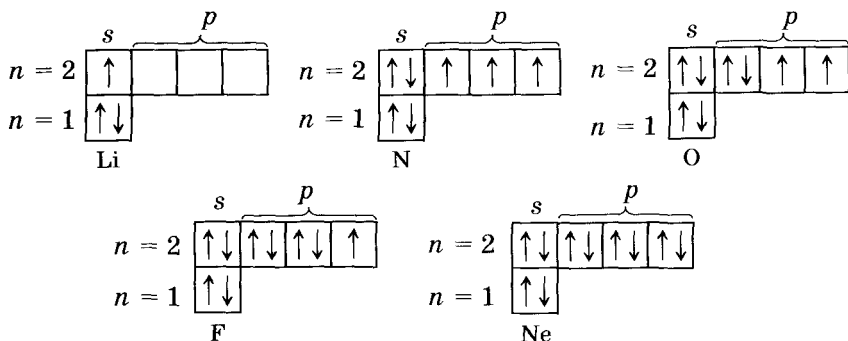
Определим валентности атомов элементов первого и второго периодов в основном и возбужденном состояниях.

Атом водорода имеет единственный электрон, поэтому его валентность всегда равна единице*.

В атоме гелия два электрона занимают $1s$ -орбиталь. Переход одного из этих электронов на более высокий энергетический уровень требует больших затрат энергии, поэтому атом гелия является химически инертным.

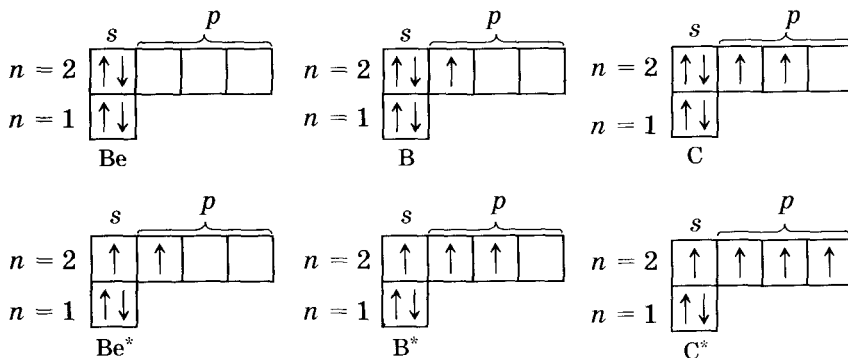
* Водородные связи атома H не учитывают, так как они во много раз слабее обычных химических связей водорода.

Валентности атомов лития, азота, кислорода, фтора, неона равны числу неспаренных электронов в основном состоянии, так как разделение любой из электронных пар в этих атомах возможно только при переходе электрона на новый, более высокий энергетический уровень:



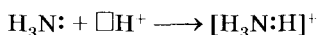
Из приведенных электронно-структурных формул видно, что валентность лития равна 1, азота 3, кислорода 2, фтора 1, неона 0.

В атомах бериллия, бора, углерода может происходить разделение электронных пар за счет перехода электронов с $2s$ -подуровня на $2p$ -подуровень, так как в атомах этих элементов на $2p$ -подуровне имеются вакантные орбитали. Такой переход на более высокий энергетический подуровень внутри данного энергетического уровня не требует больших затрат энергии, может быть скомпенсирован за счет образования химической связи и осуществляется в условиях обычных химических реакций. Поэтому валентности 2, 3 и 4, присущие атомам Be, B, C, в возбужденном состоянии более характерны для этих элементов, чем валентности, определяемые числом неспаренных p -электронов в основном состоянии:

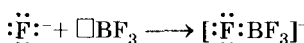


При образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму один из взаимодействующих атомов (донор) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) — вакантную орбиталь.

Электронная пара обобществляется и при перекрывании орбиталей становится связывающей. Число связей, которые атом образует по донорно-акцепторному механизму, зависит от числа имеющихся на его валентных подуровнях несвязывающих электронных пар или вакантных орбиталей. Например, атом азота может образовывать четыре химические связи: три — за счет трех неспаренных электронов и еще одну — за счет электронной пары. Так образуется катион аммония NH_4^+ из молекулы аммиака, в которой донорный атом азота имеет несвязывающую электронную пару, и катиона водорода, предоставляющего в качестве акцептора свободную орбиталь:



Атом бора образует молекулу фторида бора BF_3 за счет перекрывания электронных орбиталей, занятых в возбужденном состоянии неспаренными электронами, с электронными орбиталями фтора. При этом у атома бора сохраняется одна вакантная орбиталь, за счет которой по донорно-акцепторному механизму может образоваться четвертая химическая связь:



Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул.

Геометрия молекулы — это взаимное пространственное расположение ее атомов, которое определяется длинами связей и валентными углами. От геометрии молекулы зависят физические и химические свойства вещества. Представления метода валентных связей позволяют объяснить геометрию многих молекул. Например, элементы VIA-подгруппы в основном состоянии имеют по два неспаренных p -электрона. Вследствие электростатического отталкивания два p -облака всегда располагаются перпендикулярно друг другу (рис. 11.8, *a*). При образовании молекул водородных соединений H_2S , H_2Se , H_2Te p -облака атомов элементов VIA-подгруппы перекрываются с s -облаками атомов водорода, образуя две ковалентные связи, угол между которыми близок к 90° . Исключение составляет молекула воды, у которой угол HOH равен $104,5^\circ$ (табл. 11.3).

Из рис. 11.8, *b* видно, что близки к 90° и углы в молекулах водородных соединений элементов VA-подгруппы (PH_3 , AsH_3 ,

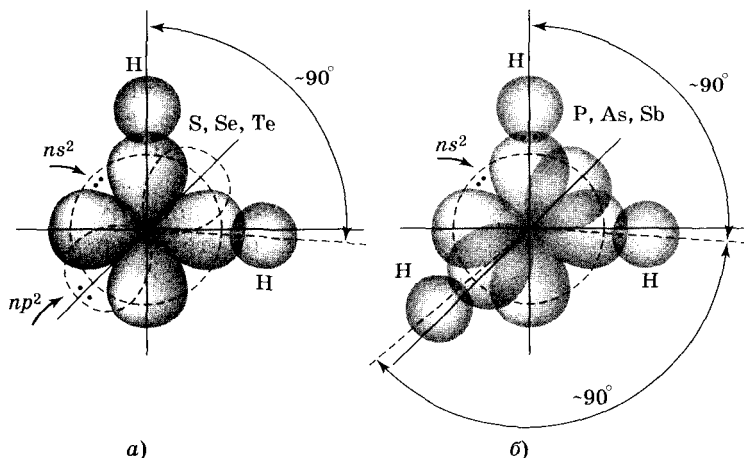


Рис. 11.8. Схема перекрывания электронных облаков в молекулах соединений водорода с серой, селеном, теллуром (а), с фосфором, мышьяком и сурьмой (б):

пунктирными линиями изображены орбитали ns и np , на которых находятся несвязывающие электронные пары

SbH_3), что хорошо согласуется с взаимным расположением трех p -орбиталей, занятых неспаренными электронами. И в этой подгруппе также есть исключение. Это молекула аммиака, у которой углы HNH равны $107,78^\circ$ (см. табл. 11.3).

Труднее объяснить с помощью метода валентных связей геометрию молекул, образуемых водородом с элементами подгруппы IVA. Атомы этих элементов в возбужденном состоянии имеют по четыре неспаренных электрона: один на s -орбитали и три

Таблица 11.3. Углы между связями в молекулах водородных соединений элементов VIA-, VA- и IVA-подгрупп

VIA-подгруппа		VA-подгруппа		IVA-подгруппа	
Формула	Угол между связями, °	Формула	Угол между связями, °	Формула	Угол между связями, °
H_2O	104,5	NH_3	107,78	CH_4	109,5
H_2S	92,2	PH_3	93,3	SiH_4	109,5
H_2Se	91,0	AsH_3	91,5	GeH_4	109,5
H_2Te	88,5	SbH_3	91,3	SnH_4	109,5

на p -орбиталях. При образовании гидридов CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 возникают четыре ковалентные связи. Три из них должны быть $s-p$ -связями, образованными за счет перекрывания p -облаков элементов четвертой группы и s -облаков водорода. Эти связи должны иметь равную длину, энергию и располагаться под углами 90° друг к другу. Четвертая связь должна осуществляться за счет перекрывания s -облака атома углерода и s -облака атома водорода. В результате этого перекрывания должна образовываться связь, отличающаяся от трех других длиной и энергией и расположенная к любой из $s-p$ -связей под углом около 125° . Однако точно установлено, что молекулы водородных соединений элементов подгруппы IVA имеют форму тетраэдра с углом между связями $109,5^\circ$, причем все связи равноценны по длине и энергии.

Таким образом, структуру молекул водородных соединений элементов IVA-подгруппы, воды, аммиака и многих других молекул невозможно объяснить исходя только из положений метода валентных связей. Для объяснения геометрии этих молекул привлекается концепция *гибридизации атомных орбиталей*. Суть концепции гибридизации атомных орбиталей заключается в том, что *атомные орбитали могут геометрически видоизменяться и смешиваться друг с другом таким образом, чтобы обеспечить наибольшее перекрывание с орбиталями других атомов* и, следовательно, наибольший выигрыш энергии. Это достигается в том случае, если вместо орбиталей, имеющих разную форму и энергию, появляются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали, представляющие собой линейные комбинации исходных атомных орбиталей.

sp-Гибридизация. Рассмотрим в качестве примера гибридизацию одной s -орбитали и одной p -орбитали атома Be. Составим гибридные волновые функции из атомных s - и p -волновых функций:

$$\Psi_{s+p} = \Psi_s + \Psi_p, \quad (11.8)$$

$$\Psi_{s-p} = \Psi_s - \Psi_p. \quad (11.9)$$

Число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей.

Графически линейную комбинацию s - и p -орбиталей можно изобразить схемой, приведенной на рис. 11.9.

Два образующихся гибридных sp -электронных облака имеют асимметричную форму, которая обеспечивает большее перекры-

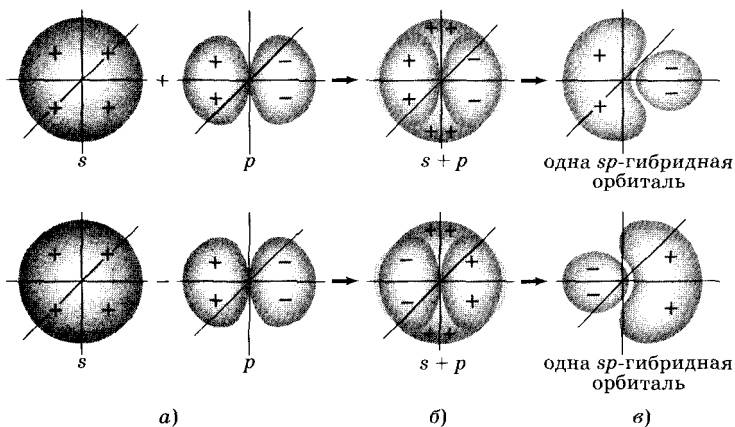


Рис. 11.9. Графическое изображение образования двух гибридных sp -орбиталей в результате линейной комбинации s - и p -орбиталей: *a* — негибридизованные s - и p -орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно; *б* — те же негибридизованные орбитали в том виде, как они располагаются относительно ядра атома (обратите внимание на знак волновой функции); *в* — две sp -гибридные орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно

вание с электронными облаками других атомов, чем перекрывание, возникающее с участием чистых негибридизованных s - и p -облаков. Тем самым гибридизация электронных облаков приводит к выигрышу энергии в результате образования более прочных химических связей. Этот выигрыш в энергии покрывает и затраты энергии на гибридизацию.

Два гибридных sp -облака в результате взаимного отталкивания располагаются относительно ядра атома таким образом, что угол между ними составляет 180° (рис. 11.10).

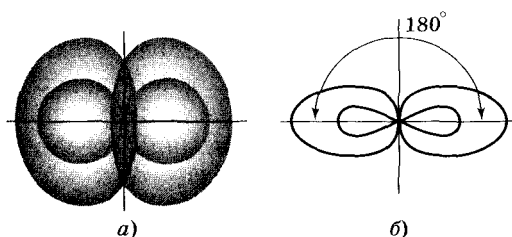


Рис. 11.10. Взаимное расположение в пространстве двух sp -орбиталей одного атома:

a — поверхности, охватывающие области пространства, где вероятность пребывания электрона составляет 90%; *б* — условное изображение

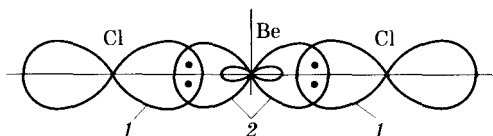


Рис. 11.11. Трехатомная линейная молекула BeCl_2 :

1 — $3p$ -орбитали хлора; 2 — две sp -гибридные орбитали бериллия

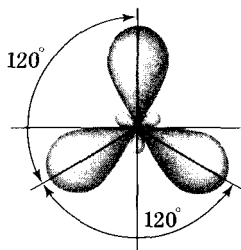


Рис. 11.12. Взаимное расположение в пространстве трех sp^2 -гибридных орбиталей

В результате такого расположения гибридных облаков молекулы состава AX_2 , где А является центральным атомом, имеют линейную конфигурацию, т. е. ядра всех взаимодействующих атомов располагаются на одной прямой. Например, находятся в состоянии sp -гибридизации валентные электронные орбитали атома бериллия в линейной молекуле BeCl_2 (рис. 11.11). Линейную конфигурацию вследствие sp -гибридизации валентных электронных орбиталей имеют также молекулы BeBr_2 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, ZnCl_2 , CO_2 и ряд других.

sp^2 -Гибридизация. Рассмотрим гибридизацию одной s -орбитали и двух p -орбиталей. В этом случае в результате линейной комбинации трех исходных орбиталей возникают три гибридные sp^2 -орбитали. Они располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 11.12). sp^2 -Гибридизация характерна для многих соединений бора, который, как было показано выше, имеет в возбужденном состоянии три неспаренных электрона: один s - и два p -электрона. При перекрывании sp^2 -орбиталей атома бора с орбиталями других атомов образуются три связи, равноценные по длине и энергии. Молекулы, в которых валентные орбитали центрального атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, имеют форму плоского треугольника. Углы между связями равны 120° . В состоянии sp^2 -гибридизации находятся валентные орбитали атомов бора в молекулах BF_3 , BCl_3 , атомов углерода и азота в анионах CO_3^{2-} , NO_3^- .

sp^3 -Гибридизация. Очень большое распространение имеют молекулы, в которых центральный атом содержит четыре sp^3 -орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации одной s -орбитали и трех p -орбиталей. Четыре sp^3 -орбитали располагаются под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Они направлены

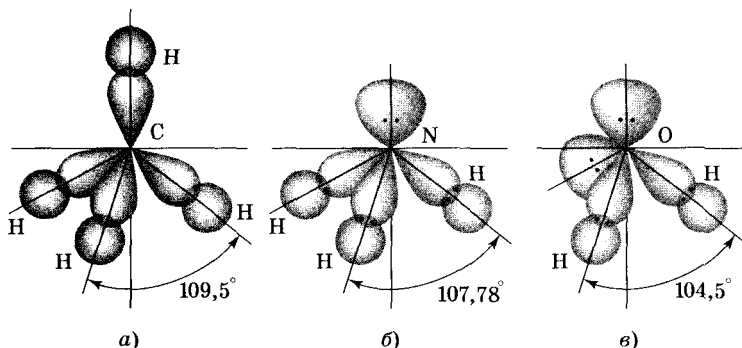


Рис. 11.13. Влияние несвязывающих электронных пар на геометрию молекул:

a — метан, несвязывающих электронных пар нет; *б* — аммиак, одна несвязывающая электронная пара; *в* — вода, две несвязывающие пары

к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома (рис. 11.13, *a*).

Образование четырех равноценных химических связей за счет перекрывания sp^3 -орбиталей с орбиталями других атомов характерно для атома углерода (CH_4 , CF_4 , CCl_4), что очень важно в органической химии. Тетраэдрическую структуру имеют также молекулы других соединений элементов подгруппы IVA: SiH_4 , GeH_4 , SiF_4 , SiBr_4 , GeCl_4 и т. п.

Неподеленные электронные пары гибридных орбиталей. Во всех рассмотренных примерах гибридные орбитали были заселены неспаренными электронами. Однако нередки случаи, когда гибридная орбиталь занята несвязывающей электронной парой. Это оказывает влияние на геометрию молекул. Поскольку несвязывающая электронная пара испытывает воздействие ядра только своего атома, а связывающие пары находятся под действием двух ядер, несвязывающая электронная пара находится ближе к ядру, чем связывающие. В результате этого несвязывающая электронная пара сильнее отталкивает связывающие электронные пары, чем те отталкивают друг друга. Графически для наглядности бóльшую отталкивающую силу, действующую между несвязывающей электронной парой и связывающими электронными парами, можно изобразить бóльшим по объему электронным облаком несвязывающей пары. Несвязывающая электронная пара имеется, например, у атома азота в молекуле аммиака (рис. 11.13, *б*). В результате взаимодействия со связывающими парами углы между связями

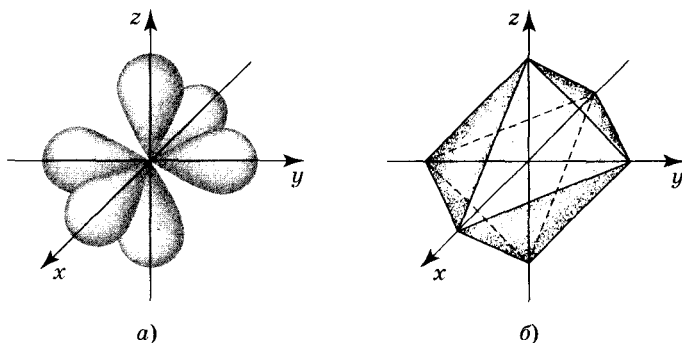


Рис. 11.14. sp^3d^2 -Гибридизация

$\text{H}-\text{N}-\text{H}$ сокращаются до $107,78^\circ$ по сравнению со $109,5^\circ$, характерными для правильного тетраэдра.

Еще большее отталкивание испытывают связывающие электронные пары в молекуле воды, где у атома кислорода имеются две несвязывающие электронные пары. В результате этого угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды равен $104,5^\circ$ (рис. 11. 13, в).

Если несвязывающая электронная пара в результате образования донорно-акцепторной связи превращается в связывающую, то силы отталкивания между этой новой связью и другими связями в молекуле становятся одинаковыми, выравниваются и углы между связями. Это происходит, например, при образовании катиона аммония из молекулы аммиака.

Участие в гибридизации d -орбиталей. Если энергии орбиталей одного из d -подуровней атома не очень сильно отличаются от энергий s - и p -орбиталей, то d -орбитали также могут участвовать в гибридизации. Самым распространенным типом гибридизации с участием d -орбиталей является sp^3d^2 -гибридизация, в результате которой образуются шесть равноценных по форме и энергии гибридных облаков (рис. 11.14, а), направленных к вершинам октаэдра, в центре которого находится ядро атома. Октаэдр (рис. 11.14, б) — правильный восьмигранник. Все ребра в нем равной длины, все грани — правильные треугольники.

Реже встречается sp^3d -гибридизация, в результате которой образуются пять гибридных облаков (рис. 11.15, а), направленных к вершинам тригональной бипирамиды (рис. 11.15, б). Тригональная бипирамида — это две равнобедренные пирамиды, соединенные общим основанием. Основание — правильный треугольник. Полу жирными штрихами на рис. 11.15, б

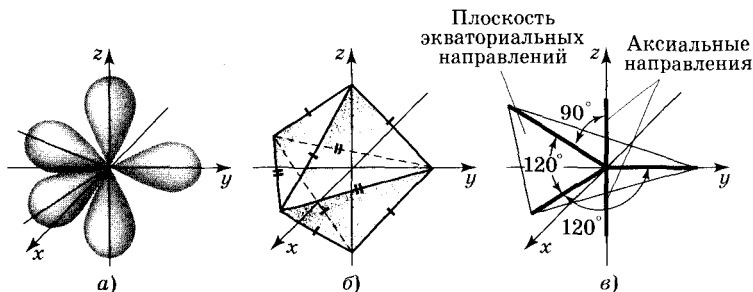


Рис. 11.15. sp^3d -Гибридизация

отмечены ребра равной длины. Геометрически и энергетически sp^3d -гибридные орбитали неравноценны: три экваториальные орбитали направлены к вершинам треугольника, а две аксиальные — вверх и вниз перпендикулярно плоскости треугольника (рис. 11.15, в). Углы между экваториальными орбиталями равны 120° , как при sp^2 -гибридизации. Углы между аксиальной и любой из экваториальных орбиталей имеют другую градусную меру, они равны 90° . Соответственно этому химические связи, которые образуются с участием экваториальных орбиталей отличаются по длине и по энергии от связей, в образовании которых участвуют аксиальные орбитали. Например, в молекуле PCl_5 аксиальные связи имеют длину 214 пм, а длина экваториальных связей 202 пм.

11.3. Метод молекулярных орбиталей

Основное положение. Этот метод предполагает, что при образовании химической связи из атомных орбиталей (АО) возникают молекулярные орбитали (МО). Условием образования химической связи в методе молекулярных орбиталей является уменьшение энергии системы атомов при переходе электронов с атомных на молекулярные орбитали.

Разница между атомной и молекулярной орбиталями заключается в том, что атомная орбиталь принадлежит ядру одного атома, и поэтому является одноцентровой орбиталью, а молекулярная орбиталь принадлежит сразу двум или нескольким ядрам, и поэтому является двух- или гораздо чаще многоцентровой орбиталью. Центрами молекулярных орбиталей являются ядра атомов молекулы. Таким образом, электроны, на-

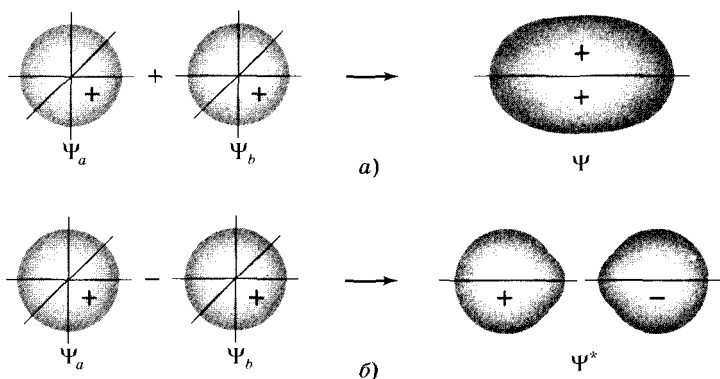


Рис. 11.16. Образование связывающей Ψ , разрыхляющей Ψ^* молекулярных σ -орбиталей в результате сложения (а) и вычитания (б) двух атомных $1s$ -орбиталей

ходящиеся на молекулярных орбиталях, обобществляются двумя, тремя или всеми атомами молекулы, а не только двумя соседними атомами, как это предполагает метод валентных связей. Молекулу в методе молекулярных орбиталей рассматривают как единую частицу, электронное строение которой подобно электронному строению многоэлектронного атома. Волновая функция и энергия каждой молекулярной орбитали так же, как и атомных орбиталей, определяются значениями молекулярных квантовых чисел.

Для построения молекулярных орбиталей обычно пользуются *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО), т. е. волновую функцию молекулярной орбитали представляют как алгебраическую сумму двух или нескольких атомных волновых функций. В качестве простейшего примера ЛКАО рассмотрим построение молекулярных орбиталей молекулы водорода из атомных $1s$ -орбиталей, принадлежащих атомам водорода H_a и H_b . При линейной комбинации двух атомных волновых функций Ψ_a и Ψ_b получаются две молекулярные волновые функции:

$$\Psi = \Psi_a + \Psi_b, \quad (11.10)$$

$$\Psi^* = \Psi_a - \Psi_b. \quad (11.11)$$

Молекулярная волновая функция Ψ , образуемая в результате сложения атомных волновых функций, описывает *связывающую молекулярную орбиталь* (рис. 11.16, а). Для связывающей моле-

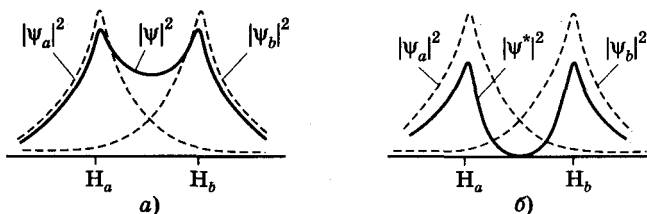


Рис. 11.17. Вероятность нахождения электрона на атомных $|\Psi_a|^2$ и $|\Psi_b|^2$, на связывающей $|\Psi|^2$ (а) и разрыхляющей $|\Psi^*|^2$ (б) молекулярных орбиталях в зависимости от межъядерного расстояния

кулярной орбитали характерна большая вероятность обнаружения электронов в пространстве между ядрами (рис. 11.17, а). Когда электроны находятся в межъядерном пространстве, действуют силы взаимного притяжения между электронами и ядрами, в результате чего энергия системы уменьшается. Таким образом, при нахождении электронов на связывающей молекулярной орбитали полная энергия системы из двух атомов становится меньшей, чем при нахождении электронов на исходных атомных орбиталях. На энергетической диаграмме (рис. 11.18) это отражено тем, что связывающая орбиталь располагается ниже соответствующих атомных орбиталей.

Молекулярная волновая функция Ψ^* , образуемая в результате взаимного вычитания атомных волновых функций, описывает *разрыхляющую орбиталь* (рис. 11.16, б). Для разрыхляющей орбитали характерна малая вероятность нахождения электронов в пространстве между ядрами (рис. 11.17, б). Поэтому при пребывании электронов на разрыхляющей орбитали увеличиваются силы отталкивания между ядрами, в результате чего энергия системы возрастает. На энергетической диаграмме разрыхляющая орбиталь находится выше соответствующих атомных орбиталей (см. рис. 11.18).

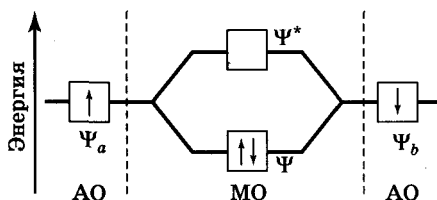


Рис. 11.18. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей МО молекулы водорода из атомных орбиталей АО двух атомов водорода

Итак, в результате линейной комбинации двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая.

Молекулярные орбитали обозначают греческими буквами: σ , π , δ . После символов молекулярных орбиталей записывают символы атомных орбиталей, участвующих в образовании данной молекулярной орбитали. Например, молекулярные орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации двух $1s$ -орбиталей, обозначаются так: σ_{1s} и σ^*_{1s} .

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами определяется, как и в атомах, принципом минимума энергии: сначала заполняется та орбиталь, которой соответствует наиболее низкая энергия, затем — орбитали с большими значениями полной энергии. Максимальное число электронов на любой молекулярной орбитали определяется, как и в атоме, принципом Паули. В соответствии с этим принципом в молекуле водорода оба электрона находятся на связывающей орбитали. Так как нахождение электронов на связывающей орбитали приводит к уменьшению энергии системы, молекула водорода устойчива.

Вместо понятия «валентность», используемого в методе валентных связей, в методе молекулярных орбиталей вводится понятие *порядок связи*.

Порядок связи равен разности чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, деленной на два.

В молекуле водорода порядок связи ω равен единице:

$$\omega = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

Энергетическую диаграмму для молекулярных орбиталей, полученную при рассмотрении молекулы водорода, можно использовать и для анализа возможности существования других двухатомных молекул и ионов элементов первого периода.

Так называемый молекулярный ион водорода H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Этот единственный электрон, переходя с атомной $1s$ -орбитали на связывающую молекулярную орбиталь, обеспечивает выигрыш энергии, достаточный для стабилизации иона H_2^+ . В данном случае образуется частица, в которой связь обусловлена не электронной парой, а единственным электроном. С помощью метода валентных связей существование такого соединения объяснить нельзя.

В ионе He_2^+ имеется три электрона. Два из них занимают связывающую орбиталь, а третий находится на разрыхляющей орбитали. На

Таблица 11.4. Характеристики простейших двухатомных молекул и ионов

Молекула	Электронная конфигурация	Энергия связи, кДж/моль	Порядок связи
H ₂	(σ1s) ²	436	1
H ₂ ⁺	(σ1s) ¹	256	1/2
He ₂ ⁺	(σ1s) ² (σ*1s) ¹	243	1/2
He ₂	(σ1s) ² (σ*1s) ²	Молекула не образуется	0

связывающей орбитали электронов больше, чем на разрыхляющей, поэтому ион может существовать. Порядок связи в ионах H₂⁺ и He₂⁺ равен 1/2. В соответствии с этим прочность связей в ионах примерно в два раза меньше, чем в молекуле водорода (табл. 11.4).

В гипотетической молекуле He₂ должны быть четыре электрона: по два на связывающей и разрыхляющей орбиталях, поэтому порядок связи в ней равен нулю. Молекула He₂ не образуется.

Двухатомные гомоядерные молекулы. Молекулярные орбитали, возникающие из атомных орбиталей 2s и 2p, образуют следующую «энергетическую лестницу» (рис. 11.19, а):

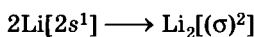
$$\sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Атомные орбитали 1s не участвуют в образовании молекулярных.

В приведенной «энергетической лестнице» энергии σ2p и π2p-орбиталей близки, и их взаимное расположение зависит от заселенности предыдущих орбиталей. Поэтому в молекулах B₂, C₂, N₂ орбиталь σ2p_x лежит выше орбиталей π2p_y и π2p_z.

Определим кратности связей и числа неспаренных электронов в гомоядерных, т. е. состоящих из одинаковых атомов, молекулах элементов второго периода. При этом запись молекулярных орбиталей упростим, опустив символы атомных орбиталей, из которых они образуются.

Образование молекулы Li₂ из двух атомов Li означает заполнение связывающей σ-орбитали двумя электронами:



Молекула Li₂ имеет таким образом одинарную σ-связь.

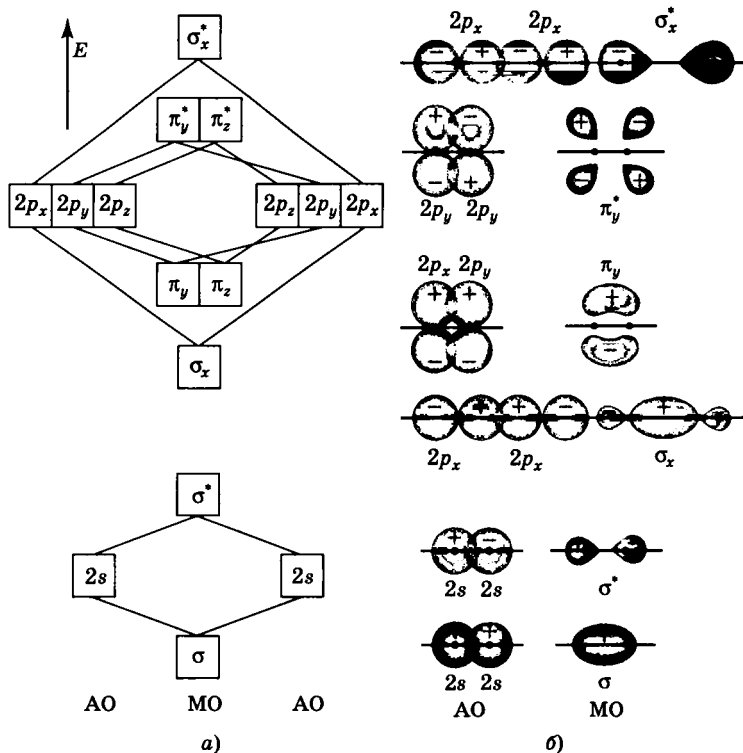
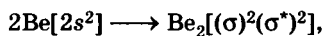


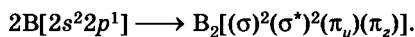
Рис. 11.19. Энергетическая диаграмма расположения атомных АО и молекулярных МО орбиталей (а) и схема образования молекулярных орбиталей (б) из атомных орбиталей

Молекула Be₂ может образовываться только путем заполнения орбиталей σ и σ* двумя электронными парами:



но при таком заполнении числа электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях равны, энергия системы не уменьшается, и молекула Be₂ не образуется, что подтверждено экспериментально.

В образовании молекулы B₂ участвуют шесть электронов двух атомов бора:



В молекуле B₂, согласно правилу Хунда, два электрона попадают по одному на две энергетически равноценные связывающие

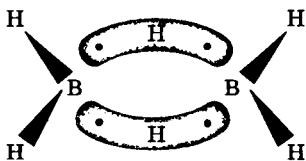


Рис. 11.20. Строение диборана

орбитали: π_y и π_z . Порядок связи в молекуле B_2 равен единице. Наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами придает ей парамагнитные свойства*. Это свойство, предсказываемое методом молекулярных орбиталей, обнаружено экспериментально.

Продолжая заполнение молекулярных орбиталей электронами, нетрудно определить электронные формулы, кратности связей и магнитные характеристики других гомоядерных молекул:

$C_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2]$, $\omega = 2$; диамагнитная молекула;

$N_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\sigma_x)^2]$, $\omega = 3$; диамагнитная молекула;

$O_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)]$, $\omega = 2$; два неспаренных электрона, парамагнитная молекула;

$F_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)^2]$, $\omega = 1$; диамагнитная молекула;

$Ne_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)(\sigma_x^*)^2]$ — связь отсутствует.

Полученные результаты качественного характера интересно сравнить с количественными характеристиками прочности связей — энергиями и длинами связей:

Молекула	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Порядок связи	1	1	2	3	2	1
Энергия связи, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Длина связи, пм	267	159	124	110	121	142

Представление о многоцентровых молекулярных орбиталях. Молекула диборана B_2H_6 относится к числу *электронодефицитных*. Число электронов, участвующих в образовании связей, меньше удвоенного числа связей. Четыре концевые связи $B-H$, лежащие в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка (рис. 11.20), являются обычными двухэлектронными. Группы же BH_2 , лежащие в плоскости рисунка, связываются трехцентровыми связями с одной электронной парой на каждой такой орбитали. У каждого из атомов бора благодаря этим орбиталям возникает тетраэдрическое окружение из четырех атомов H .

* Парамагнитные молекулы обладают значительным магнитным моментом и втягиваются в магнитное поле. В магнитном поле диамагнитные молекулы приобретают небольшой магнитный момент, направленный против внешнего поля, и поэтому слабо выталкиваются из поля.

11.4. Твердое состояние

Кристаллические и аморфные вещества. Вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. В данном разделе рассматривается влияние особенностей химических связей на свойства твердых веществ. Температурный интервал существования вещества в твердом состоянии характеризуется температурами плавления и кипения. Твердые вещества делятся на кристаллические и аморфные.

Кристаллы — твердые тела, атомы, ионы или молекулы которых образуют упорядоченную структуру — кристаллическую решетку.

Кристаллическая решетка — это схема взаимного расположения частиц в кристалле. Ее изображают в виде пространственного каркаса, образуемого пересекающимися друг с другом прямыми линиями. Точки пересечения этих прямых называют *узлами решетки*. В зависимости от типа связи между частицами, образующими кристаллическую решетку, различают ионные, ковалентные, металлические кристаллы. Для объяснения структур любых кристаллических решеток привлекаются представления о *плотнейших упаковках шаров: кубической гранецентрированной и гексагональной*. На рис. 11.21 вверху для каждой упаковки показан один ряд шаров, а внизу — расположение ядер атомов в кристаллической решетке. В этих упаковках каждый из шаров окружен двенадцатью другими. Степень заполнения пространства в этих двух упаковках максимальна и составляет 74,05%. Свободный объем пространства между шарами представлен тетраэдрическими и октаэдрическими полостями, в которых могут размещаться другие шары с меньшими размерами. В каждой тетраэдрической полости может располагаться шар с радиусом, равным 0,225 радиуса шаров, образующих плотнейшую упаковку. Октаэдрические полости крупнее: в них могут размещаться шары с радиусом 0,414 радиуса шаров плотнейшей упаковки.

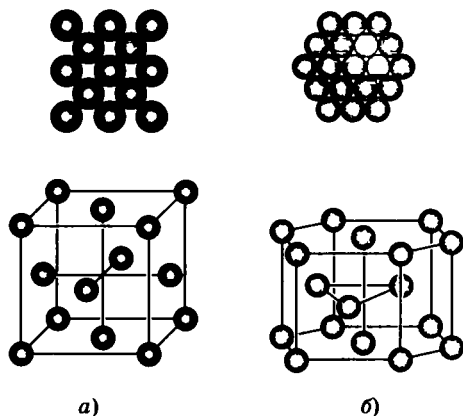


Рис. 11.21. Плотнейшие упаковки шаров: *a* — гранецентрированная кубическая; *б* — гексагональная

Число ближайших к данному атому или иону соседних атомов или ионов называется его координационным числом.

Атомы, образующие кристаллы с кубической гранецентрированной и гексагональной структурами, имеют координационные числа 12.

Для аморфных веществ характерно отсутствие упорядоченной структуры. Некоторые вещества вообще не удается получить в виде кристаллов, другие наряду с кристаллическим могут существовать в аморфном стеклообразном состоянии. Физические и химические свойства кристаллической и аморфной модификаций одного и того же вещества могут существенно различаться.

Ионные кристаллы. В узлах ионной кристаллической решетки чередуются катионы и анионы (рис. 11.22). Расстояния между противоположно заряженными ионами в кристаллах меньше, чем расстояния между одноименными ионами, поэтому электростатические силы межоионного притяжения преобладают над силами отталкивания. Так как электростатические силы не обладают ни насыщенностью, ни направленностью, каждый ион взаимодействует не только с ионами своего непосредственного окружения, но и со всеми другими ионами кристалла. Рассмотренная картина электростатического межоионного взаимодействия не учитывает того, что валентные электроны атомов частично обобществляются и связь не является чисто ионной. Эффективные заряды (табл. 11.5) однозарядных катионов в кристаллах довольно близки к $1+$, а у двух- и трехзарядных катионов гораздо меньше, чем $2+$ и $3+$. При этом, однако, эффективные заряды в ионных кристаллах всегда остаются большими. Их кулоновское взаимодействие остается сильным

Таблица 11.5. Эффективные заряды $z_{эф}$ катионов в некоторых ионных кристаллах

Соединение	Катион	$z_{эф}$	Соединение	Катион	$z_{эф}$
LiF	Li ⁺	+0,83	MgCl ₂	Mg ²⁺	+1,50
NaCl	Na ⁺	+0,87	MgBr ₂	Mg ²⁺	+1,38
NaBr	Na ⁺	+0,83	MgO	Mg ²⁺	+1,01
KCl	K ⁺	+0,80	Al ₂ O ₃	Al ³⁺	+1,97
KBr	K ⁺	+0,76	AlN	Al ³⁺	+1,38

и создает строго упорядоченное чередование катионов и анионов в пространстве, т. е. ионную решетку.

К числу важнейших типов ионных кристаллических решеток относятся решетки типа NaCl (рис. 11.22, а) и решетки типа CsCl (рис. 11.22, б). В кристалле NaCl восемь хлорид-ионов образуют восемь вершин куба, а шесть других хлорид-ионов лежат в центрах шести граней этого куба. Таким образом, хлорид-ионы образуют кубическую гранецентрированную решетку. Меньшие по размерам катионы натрия ($r_{\text{Cl}^-} = 167$ пм, $r_{\text{Na}^+} = 116$ пм) занимают октаэдрические пустоты в решетке, образованной хлорид-ионами. Решетка, образованная катионами натрия, также является кубической гранецентрированной. Поэтому кристаллические решетки типа NaCl можно рассматривать как результат взаимного проникновения двух кубических гранецентрированных решеток. Так как каждый катион натрия в решетке NaCl окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион окружают шесть катионов натрия, то координационные числа обоих ионов равны шести.

Радиус катиона цезия (181 пм) немного больше радиуса хлорид-иона (167 пм). В результате этого CsCl образует кристаллы другого типа, чем NaCl. И катионы цезия и хлорид-ионы образуют кубические решетки, так что в центре куба, образованного

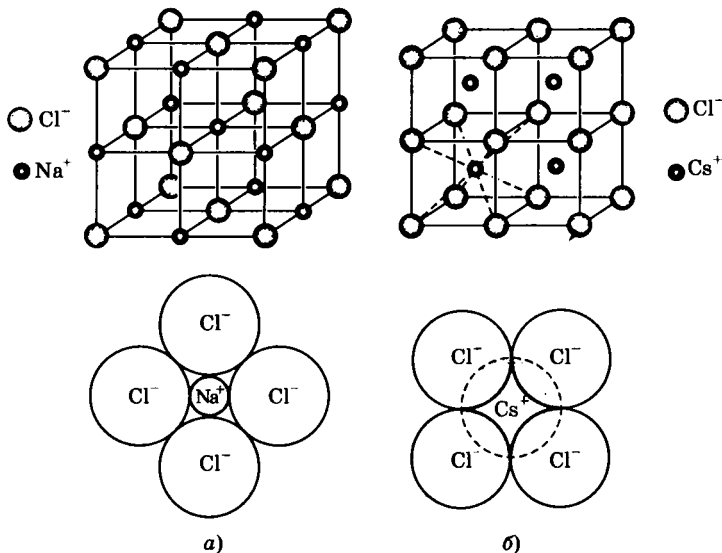


Рис. 11.22. Кристаллические решетки NaCl (а), CsCl (б) и модели взаимного расположения катионов и анионов в них

Таблица 11.6. Ионные радиусы*

Ион	$r_{\text{ион}}'$ пм	Ион	$r_{\text{ион}}'$ пм	Ион	$r_{\text{ион}}'$ пм	Ион	$r_{\text{ион}}'$ пм
O^{2-}	126	S^{2-}	170	Se^{2-}	184	Te^{2-}	207
F^{-}	119	Cl^{-}	167	Br^{-}	182	I^{-}	206
Na^{+}	116	K^{+}	152	Rb^{+}	166	Cs^{+}	181
Mg^{2+}	86	Ca^{2+}	114	Sr^{2+}	132	Ba^{2+}	149
Al^{3+}	67	Sc^{3+}	88	Y^{3+}	104	La^{3+}	117
Si^{4+}	54	Ge^{4+}	67	Sn^{4+}	83	Pb^{4+}	92

* Ионы имеют электронные оболочки благородных газов, координационное число 6.

восемью хлорид-ионами, находится катион цезия, и наоборот. Для обоих ионов в решетке хлорида цезия координационные числа равны восьми.

Ионные радиусы, т. е. радиусы ионов в кристаллах определяются экспериментально в результате изучения межъядерных расстояний и электронной плотности в кристаллах (рис. 11.23).

Ионный радиус равен расстоянию от ядра до точки с минимальной электронной плотностью, лежащей на оси, которая соединяет ядра катиона и аниона.

Ионные радиусы уменьшаются с ростом заряда иона (табл. 11.6) и увеличиваются с возрастанием координационного числа.

Так как в ионной решетке каждый ион взаимодействует со всеми другими, понятие энергии связи в ионном кристалле не имеет смысла и вместо него применяется иная характеристика — *энергия кристаллической ионной решетки*.

Энергия ионной решетки — это энергия, необходимая для превращения 1 моль кристаллического вещества в бесконечно удаленные друг от друга газообразные катионы и анионы.

В табл. 11.7 энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов сопоставлены с температурами плавления и кипения и с константой упругости, которая характеризует твердость ионных кристаллов.

Из табл. 11.7 видно, что ионные кристаллы с одноатомными ионами типа $NaCl$, MgO , Al_2O_3 имеют высокие температуры плавления и кипения. Эти температуры тем выше, чем больше энергия кристаллической решетки. При увеличении энергии ионной решетки возрастает и твердость кристаллов. $NaCl$, MgO

Таблица 11.7. Энергии ионных решеток, температуры плавления и кипения и константы упругости некоторых ионных кристаллов

Соединение	Энергия решетки, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Константа упругости, ГН/м ²
LiF	1033	1143	1850	70
NaCl	787	1073	1685	25
CaF ₂	2586	1630	2770	83
MgO	3933	2070	3870	153
BeO	4519	2840	4170	180
Al ₂ O ₃	15 140	2325	3770	251

и Al₂O₃ обладают большой твердостью, но одновременно они характеризуются таким механическим свойством, как хрупкость. Твердость α -Al₂O₃ очень велика, и это вещество (корунд) используют в часовых и других механизмах, а также в качестве абразивного материала для обработки твердых материалов.

Ионные кристаллы образуются не только одноатомными ионами. Разнообразные соли и комплексные кристаллические соединения включают многоатомные анионы и катионы, взаи-

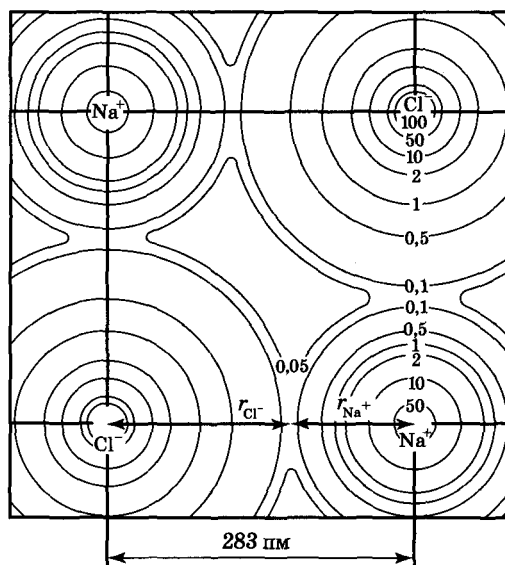


Рис. 11.23. Диаграмма электронной плотности в кристалле NaCl: числами обозначена электронная плотность в относительных единицах

модействующие друг с другом также электростатически. К числу солей с многоатомными ионами относятся соли аммония, нитраты, карбонаты, сульфаты, фосфаты и многие другие.

Кристаллические комплексные соединения настолько многочисленны, что составляют большую часть неорганических соединений. Среди них следует выделить комплексные соединения типа $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, в которых присутствуют аквакатионы. Нередко сочетание стехиометрии и радиусов многоатомных ионов в подобных соединениях оказывается таким, что в их кристаллах содержится вода, занимающая пустоты кристаллической решетки. Например, сульфат алюминия, помимо 12 молекул воды, образующих координационные сферы катионов Al^{3+} (см. гл. 13), может включать еще 6 молекул воды и образовывать кристаллогидрат $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Многоатомные и тем более комплексные ионы имеют гораздо большие радиусы, чем одноатомные ионы. Возрастание межъядерных расстояний в кристаллах со сложными ионами приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия. Энергии их кристаллических решеток ниже.

Для ионных кристаллов с многоатомными ионами и кристаллогидратов характерны специфические свойства. Например, кристаллогидрат $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 86°C теряет 6 молекул H_2O и превращается в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$. При температурах выше 340°C это соединение постепенно теряет воду координационных сфер катионов Al^{3+} и превращается в безводный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При 770°C начинается разложение сульфат-иона, происходящее с выделением SO_3 и образованием Al_2O_3 . Эта последовательность превращений характерна для кристаллогидратов с многоатомными анионами SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} . Фосфаты, силикаты и некоторые другие анионы при высоких температурах ведут себя иначе. Они образуют полимерные неорганические анионы, которые будут рассмотрены в последующих главах.

Двойные соли содержат в кристаллах два вида катионов, например гексагидрат сульфата железа(II)-аммония (соль Мора) $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Смешанные соли имеют в кристаллах два вида анионов, например хлорид-бромид серебра $\text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$.

Связь в кристаллических металлах. Структурной единицей кристаллической решетки металлов является атом. Самые распространенные кристаллические решетки металлов — это

уже рассмотренные кубическая гранецентрированная и гексагональная решетки (см. рис. 11.21), а также кубическая объемноцентрированная решетка (рис. 11.24). В кубической объемноцентрированной решетке каждый атом металла окружен восемью равноценными ему, а в двух других — двенадцатью. Таким образом, каждый из атомов может образовывать со своими непосредственными соседями 8 или 12 связей, располагая для этого обычно небольшим числом валентных электронов. В этих условиях возникает большое число многоцентровых орбиталей с малым числом электронов на них. Орбитали охватывают значительное число атомов, они делокализованы. Электроны на этих орбиталях обобществлены сразу многими атомами.

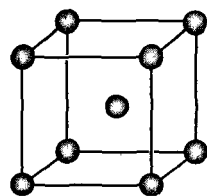


Рис. 11.24. Кубическая объемноцентрированная решетка

Эта картина строения металлов очень близка к такому качественному представлению: кристаллические решетки металлов образуются положительно заряженными катионами и «погружены» в электронный газ. Валентные электроны в пределах металлического кристалла перемещаются почти свободно. Электронный газ компенсирует силы электростатического отталкивания положительных ионов и является причиной термодинамической и механической устойчивости металлического состояния. Концентрация свободных электронов в электронном газе металлов составляет 10^{22} — 10^{23} электронов в 1 см^3 .

Представление об электронном газе позволяет объяснить специфические свойства металлического состояния, а именно, высокие электрическую проводимость и теплопроводность, металлический блеск. Электроны электронного газа очень легко перемещаются в металле под действием разности потенциалов. Высокая теплопроводность металлов обусловлена способностью электронов переносить кинетическую энергию. Металлический блеск есть следствие способности электронного газа хорошо отражать световые волны.

Металлы в целом характеризуются пластичностью, а многие из них также прочностью и часто высокими температурами плавления и кипения. Эти свойства также определяются особенностями многоцентровой металлической связи.

Пластичность металлов — проявление легкости изменения многоцентровых связей. Многоцентровый характер связей придает металлам также способность легко перестраивать свои кристаллические решетки с сохранением большого числа таких

Таблица 11.8. Металлические радиусы некоторых металлов

Металл	$r_{\text{мет}}, \text{пм}$	Металл	$r_{\text{мет}}, \text{пм}$	Металл	$r_{\text{мет}}, \text{пм}$	Металл	$r_{\text{мет}}, \text{пм}$
Li	157	Be	112	Al	143	Fe	126
Na	191	Mg	160	Sn	158	Co	125
K	235	Ca	197	Pb	175	Ni	125
Rb	250	Sr	215	V	135	Cu	128
Cs	272	Ba	224	Cr	129	Zn	137

связей. При повышении температуры в большинстве металлов происходит перестройка структуры кристаллической решетки. Например, у кобальта при комнатной температуре устойчива гексагональная α -модификация, которая при 427°C переходит в кубическую гранецентрированную β -модификацию, существующую вплоть до температуры плавления.

Высокие или низкие температуры плавления и кипения металлов определяются прочностью металлических связей. Мерой прочности связей в металлах служит *энергия атомизации*, т. е. энергия, необходимая для превращения 1 моль металла в атомный пар. Эта энергия изменяется от $76,6$ кДж/моль у цезия ($t_{\text{пл}} = 28,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 690^\circ\text{C}$) до 851 кДж/моль у вольфрама ($t_{\text{пл}} = 3387^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 5927^\circ\text{C}$). Понятие энергии связи к металлическим связям не применяется из-за их многоцентровой природы.

Половину кратчайшего расстояния между ядрами атомов в кристаллической структуре металла называют *металлическим радиусом* $r_{\text{мет}}$. В табл. 11.8 приведены металлические радиусы для кристаллических структур, в которых металлы имеют самое распространенное координационное число 12. Если принять этот радиус за единицу, то относительные значения для других координационных чисел составят:

Координационное число	8	6	4
Металлический радиус	0,97	0,96	0,88

Молекулярные кристаллы. Структурными единицами кристаллических решеток молекулярных кристаллов являются электронейтральные молекулы. Взаимное притяжение молекул в кристаллах обусловлено или слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, или водородными связями, которые гораздо слабее сил, действующих в ионных и металлических кристаллах. Вещества, образующие молекулярные кристаллы, обладают очень

низкими температурами плавления и кипения, малыми разностями $t_{\text{пл}} - t_{\text{кип}}$, т. е. небольшими температурными интервалами существования жидкого состояния по сравнению с ионными соединениями и металлами. Особенно низкими температурами плавления и кипения обладают вещества, молекулы которых имеют нулевые электрические дипольные моменты. Например, кислород O_2 становится жидким при -219°C и кипит при -183°C . Озон O_3 , молекула которого обладает малым электрическим дипольным моментом, имеет более высокие температуры фазовых переходов и более широкий интервал существования в виде жидкости: $t_{\text{пл}} = -193^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$. Увеличение размеров молекулы и особенно ее электрического дипольного момента приводит к росту температур плавления и кипения вещества. Например, температуры кипения метана CH_4 , пропана C_3H_8 и имеющего значительный электрический дипольный момент формальдегида CH_2O равны: $t_{\text{кип}}(\text{CH}_4) = -162^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{C}_3\text{H}_8) = -42^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{CH}_2\text{O}) = -19^\circ\text{C}$. Вещества, молекулы которых способны образовывать водородные связи, имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых сравнимы по размерам, но не образуют этих связей. Например, температура кипения воды на 262°C выше, чем температура кипения метана. Подробнее вопросы о свойствах водородной связи и свойствах веществ, способных ее образовывать, рассмотрены в гл. 14.

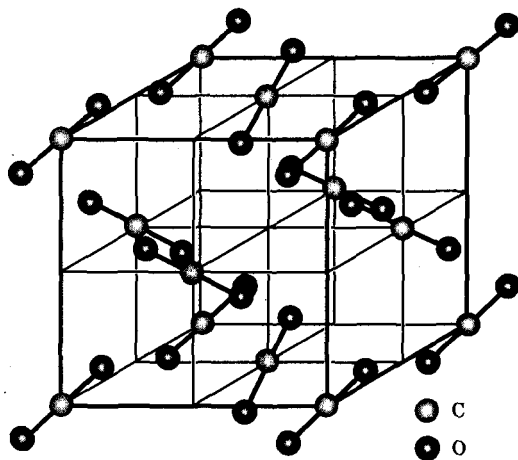


Рис. 11.25. Гранецентрированная молекулярная решетка кристаллического CO_2

Кристаллические структуры молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия подчиняются принципу плотнейшей упаковки. Примером осуществления подобной упаковки является грацецентрированная кристаллическая решетка CO_2 («сухого» льда), показанная на рис. 11.25.

Каркасные кристаллы. Свойства веществ с каркасными кристаллами очень сильно отличаются от свойств молекулярных кристаллов. Связь в каркасных кристаллах может быть чисто ковалентной, как в алмазе и графите, и может обладать заметной полярностью, как связь $\text{Si}-\text{O}$, существующая в кварце. На рис. 11.26 изображена структура кварца. Она близка к структуре алмаза и отличается от нее только тем, что между двумя любыми атомами кремния на равных расстояниях от них всегда находится атом кислорода. Каркас, образуемый связями $\text{Si}-\text{O}$ в кварце, является пространственным (трехмерным) и бесконечным. Поэтому нельзя говорить о существовании в кристалле кварца молекулы SiO_2 . Плавление и тем более испарение каркасных кристаллов может происходить только ценой разрыва химических связей. Поэтому температуры плавления и кипения у веществ с каркасными кристаллами очень велики. Высокой является также прочность каркасных кристаллов. Алмаз и кварц относятся к числу наиболее твердых веществ.

Особенностью каркасных кристаллов с гибкими малополярными связями является отсутствие у них определенной температуры кристаллизации из расплава. При охлаждении расплава кварца образуется *стекловидная форма* этого вещества, обладающая многочисленными нарушениями регулярной структуры, показанной на рис. 11.26.

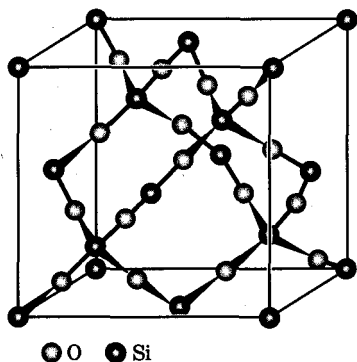


Рис. 11.26. Структура кварца

Помимо рассмотренных типов кристаллов, существуют и другие. В частности, существуют кристаллы силикатов смешанного типа. Они имеют большие каркасные анионы и одноатомные катионы. Их структуры рассмотрены в гл. 18. Свойства донорно-акцепторной связи и структурные характеристики комплексных соединений рассматриваются в гл. 13.

11.5. Применение теории химической связи в химии и биологии

Энергия связей и энергетика реакций. По своему термодинамическому смыслу энергия связи является электронной составляющей энтальпии соединения при абсолютном нуле Кельвина. Стандартные энтальпии образования химических веществ, вычисляемые для 298,15 К (25 °С) и давления 101,3 кПа, включают энергии связей независимо от их природы. Энергии связей служат устойчивыми (почти постоянными) характеристиками лишь ковалентных связей, поэтому их можно использовать для приближенной оценки ΔH только тех реакций, в которых все реагенты и продукты обладают ковалентными связями.

В табл. 11.8 приведены результаты вычисления ΔH_{298}° и ΔE , определяемые как разность между суммой энергий связей продуктов и суммой энергий связей реагентов.

Из табл. 11.8 видно, что между числовыми значениями ΔH_{298}° и ΔE имеется количественное соответствие, которое иногда (реакция нитрификации) оказывается очень грубым. Отрицательным значениям ΔH° в соответствии с физическим смыслом этих величин отвечают положительные значения ΔE . Количественные различия между ΔH_{298}° и ΔE должны быть отнесены частично за счет отклонений энергий связей в реальных молекулах от средних энергий связи, частично — за счет вкладов

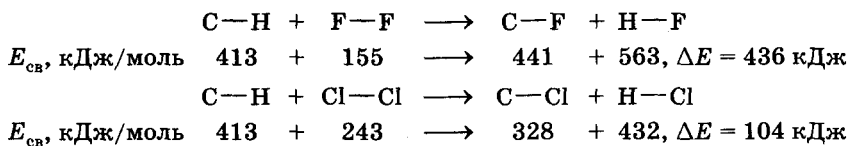
Таблица 11.8. Значения ΔG° , ΔH° и ΔE для некоторых газовых реакций при 298 К (25 °С)

Реакция	ΔG_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^\circ$, кДж	ΔH_{298}° , кДж	ΔE , кДж
Реакция горения водорода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-457,32	+26,44	-483,76	+486
Реакция синтеза аммиака $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$	-16,71	+29,48	-46,19	+48,5
Реакция окисления пропана $\text{C}_3\text{H}_8 (\text{г}) + 5\text{O}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-2109,13	+106,44	-2215,57	+2052
Реакция нитрификации $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HNO}_3 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	-286,72	+44,37	-331,10	+237

в ΔH колебательных, вращательных и поступательных движений молекул. В табл. 11.8 приведены реакции со значительными тепловыми эффектами, для которых соответствие между ΔH_{298}° и ΔE является неслучайным. При малых значениях ΔH_{298}° расхождение с ΔE резко возрастает, поэтому энергии связи пригодны лишь для оценок значительных тепловых эффектов, хотя они довольно точно отражают действительную энергию связи. Ошибки в значениях ΔE оказываются большими потому, что ΔE являются малыми разностями больших сумм E — суммы энергий связей продуктов и суммы E реагентов, в которых суммируются, накапливаются погрешности.

В табл. 11.8 приведена реакция окисления пропана, которая относится к широко распространенным реакциям кислородного окисления углеводородов. Эти реакции используются для получения энергии и живыми организмами (окисление жиров) и в технике (сжигание нефти и продуктов ее переработки). Их тепловые эффекты велики, так как в этих реакциях связи C—H, C—C и O=O превращаются в связи C=O и O—H простых молекул CO₂ и H₂O с большими энергиями связей. Из рассмотренного примера можно сделать вывод, что продукты и реагенты реакций кислородного окисления любых органических соединений всегда имеют равные числа связей (в расчете на одинарные связи). Энергии же связей продуктов (CO₂, H₂O, N₂) всегда больше, чем энергии связей C—C, C—H, C=C, C=N и т. п. реагентов (табл. 11.9). Поэтому реакции кислородного окисления органических соединений всегда должны иметь значительные экзотермические тепловые эффекты.

Аналогичный подход возможен для получения обобщающих заключений для реакций фторирования и хлорирования органических соединений. Рассмотрев данные табл. 11.9, легко убедиться, что реакции окислительного замещения водорода фтором или хлором являются экзотермическими:



Из табл. 11.9 легко увидеть причины, по которым фтор является самым сильным из окислителей-элементов. В молекуле F₂ связь очень слаба (155 кДж/моль), а энергии связей фтора со всеми другими элементами-неметаллами больше и часто — намного. Из-за меньшего различия энергий связи в молекуле Cl₂

Таблица 11.9. Средние энергии разрыва связей, кДж/моль

Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$
Одинарные связи							
H—C	413	C—C	348	Si—Si	293	P—P	201
H—Si	323	C—Si	290	Si—O	368	P—O	415
H—N	392	C—N	292	Si—S	293	P—S	230
H—P	322	C—P	272	Si—F	541	P—F	490
H—O	463	C—O	352	Si—Cl	360	P—Cl	320
H—S	339	C—S	259	N—N	163	O—O	139
H—F	563	C—F	441	N—O	210	O—F	192
H—Cl	432	C—Cl	328	N—F	272	O—Cl	205
Кратные связи							
C=C	607	N=N	418	P=O	584	C≡N	891
C=N	615	N=O	607	S=O	502	C≡O	1072
C=O	724	O=O	494	C≡C	839	N≡N	941

и энергий одинарных связей хлора с другими элементами хлор уступает фтору по окислительной способности.

Сравнение средних энергий связи в любой конкретной молекуле позволяет выделить ее устойчивые фрагменты и слабые связи, которые должны подвергаться превращениям в первую очередь.

Предсказание геометрии молекул. Для предсказания геометрии молекулы надо знать тип гибридизации каждого из атомов молекулы, длины образуемых ковалентных связей и ван-дер-ваальсовы радиусы образующих молекулу атомов.

Рассмотрим для примера молекулы PF_5 и NH_3 .

В молекуле PF_5 атом фосфора отдает на образование связей пять своих валентных электронов, которые образуют пять связывающих электронных пар с пятью неспаренными электронами пяти атомов фтора:

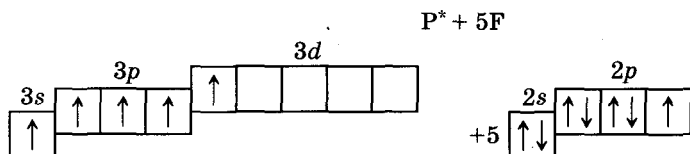


Таблица 11.10. Ковалентные радиусы неметаллов

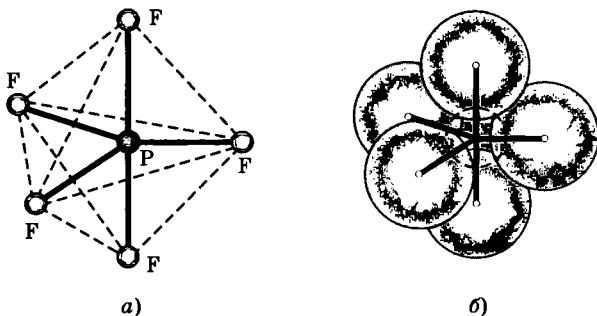
Атом	r , пм	Атом	r , пм	Атом	r , пм	Атом	r , пм
						H	37
C	77	N	70	O	66	F	64
Si	117	P	110	S	104	Cl	99
Ge	122	As	121	Se	117	Br	114
				Te	137	I	133

Образующимся пяти связям P—F в молекуле PF₅ отвечает sp^3d -гибридизация атома фосфора, так как только путем передачи одного из электронов на $3d$ -подуровень атом фосфора может образовать пять неспаренных электронов. Гибридизации sp^3d отвечает геометрия тригональной бипирамиды (рис. 11.27, а), которая задает валентные углы этой молекулы. Валентные углы между экваториальными связями P—F составляют 120°, а валентные углы между экваториальными и аксиальными связями равны 90°.

Для более полного описания геометрии этой молекулы нужно знать *ковалентные радиусы атомов*, т. е. вклады атомов в длину ковалентной связи, а также ван-дер-ваальсов радиус атома фтора. Ковалентные радиусы приведены в табл. 11.10, ван-дер-ваальсовы радиусы — в табл. 10.3.

Сумма ковалентных радиусов фосфора и фтора равна длине связи P—F и составляет 174 пм. Эксперимент же дает длины аксиальных и экваториальных связей в PF₅, равные 158 и 153 пм. Таким образом, применение ковалентных радиусов атомов только приблизительно передает действительные длины связей.

Длины связей и углы между ними определяют каркас молекулы PF₅. Чтобы представить ее как реальный трехмерный объ-

Рис. 11.27. Каркас молекулы PF₅ (а) и ее объемное изображение (б)

ект, необходимо построить объемы атомов фтора, используя ван-дер-ваальсовы радиусы. Получающаяся трехмерная фигура показана на рис. 11.27, б.

Каркасное и пространственное изображение молекулы аммиака можно построить аналогично. Отличие молекулы NH_3 состоит только в том, что ее тетраэдрическая пространственная фигура должна показывать несвязывающую электронную пару (см. рис. 11.13, б). Радиус электронного облака неподеленной электронной пары азота составляет ~ 80 пм.

Рассмотрим геометрию более сложных молекул, например простейшей из аминокислот — глицина $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Построим его каркасную модель. Для этой модели приближенное определение валентных углов и межъядерных расстояний осуществить легко. Карбоксильный атом углерода так же, как в карбонат-ионе CO_3^{2-} , имеет sp^2 -гибридизацию, а остальные атомы (средний атом углерода, азота аминогруппы и атом кислорода гидроксильной группы) имеют sp^3 -гибридизацию. Но, как видно из рис. 11.28, валентные углы и длины связей, которые можно оценить по ковалентным радиусам, не определяют геометрию молекулы глицина полностью: одинарные связи N—C , C—C и O—C в этой молекуле обладают незатрудненным, практически свободным осевым вращением. Если условимся распо-

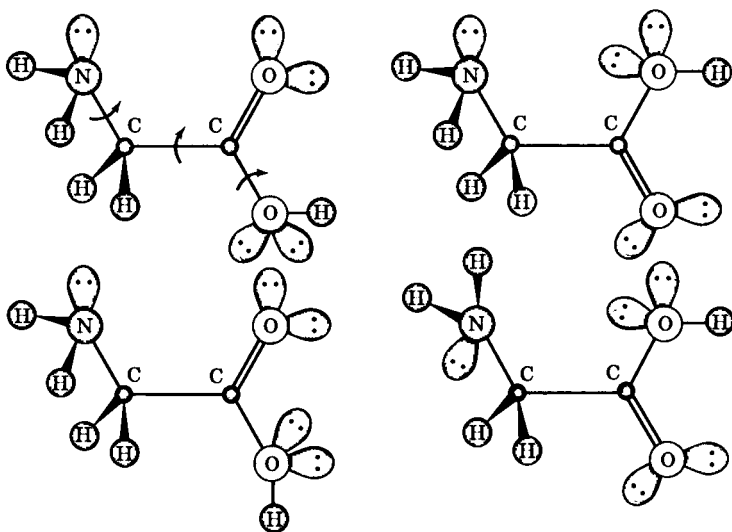


Рис. 11.28. Поворотные изомеры глицина: стрелками показаны оси свободного вращения

лагать два атома углерода и атомы азота и кислорода этой молекулы в плоскости рисунка, то даже при таком жестком ограничении за счет трех осей вращения получаются четыре поворотных изомера этой самой простой из аминокислот. Практически же свобода вращения вокруг нескольких осей означает и гибкость молекулы, ее способность принимать энергетически оправданную форму. Это свойство молекул цепочечного строения имеет огромное значение. Благодаря ему биомолекулы могут приобретать форму, необходимую для тех или иных биохимических процессов на ферментах. Этому же свойству молекулы белков обязаны способностью сворачиваться в глобулы и образовывать молекулы с изменяющейся геометрией — ферменты.

Биомолекулы в растворах. Большинство ковалентных связей является слабополярными или полярными. Это значит, что эффективные заряды атомов большинства ковалентных связей не равны нулю. Благодаря небольшим зарядам или их практическому отсутствию разные фрагменты молекул или приобретают способность взаимодействовать с молекулами воды по диполь-дипольному механизму, или лишаются этой способности. Кроме того, с водой биомолекулы могут взаимодействовать и с образованием водородных связей, если у этих молекул есть электроотрицательные атомы с неподеленными электронными парами.

Рассмотрим с этой точки зрения молекулу глицина, которая имеет одну аминогруппу, одну карбоксильную группу, а также фрагмент CH_2 (см. рис. 11.28). Аминогруппа имеет одну неподеленную электронную пару, а два атома кислорода карбоксильной группы — по две неподеленные пары каждый. Всего, таким образом, у молекулы глицина пять неподеленных электронных пар, и поэтому глицин должен образовывать с водой водородные связи и хорошо растворяться в воде. Но это не единственная причина хорошей растворимости глицина. Атом кислорода его карбонильной группы имеет отрицательный эффективный заряд $z_{\text{эф}} = -0,37$, а атом кислорода его гидроксильной группы $z_{\text{эф}} = -0,11$. Атом водорода его гидроксильной группы имеет $z_{\text{эф}} = +0,33$, а два атома водорода аминогруппы имеют $z_{\text{эф}} = +0,27$. Все эти заряды взаимодействуют с диполями воды и также способствуют растворимости глицина в воде. Только метиленовая группа CH_2 с очень малыми положительными зарядами атома водорода ($z_{\text{эф}} = +0,06$) не способствует растворимости. Но фрагмент CH_2 мал, его влияние не может преобладать. В результате растворимость глицина в воде составляет около 3,4 моль/л.

Пример глицина, естественно, является лишь иллюстрацией общих причин высокой растворимости и биохимической активности биомолекул в водных растворах. Однако он верно передает общие особенности взаимодействия биомолекул с водой как внутриклеточной средой.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Используя данные табл. 10.3 и 11.10, рассчитайте суммы ван-дер-ваальсовых и ковалентных радиусов в соединениях: H_2O , CF_4 , CO_2 , P_4O_{10} . Почему суммы ковалентных радиусов всегда меньше, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов?
2. Обоснуйте предположения, что ковалентными являются связи в молекулах следующих типов: а) молекулы с небольшим числом атомов, которые в обычных условиях образуют газы, жидкости или легкоплавкие кристаллы; б) большие и небольшие биоактивные молекулы, разлагающиеся при нагревании и растворимые в воде; в) молекулы, которые в водных растворах или не диссоциируют на ионы, или диссоциируют только с отщеплением катиона водорода.
3. Почему в образовании химических связей участвуют только электроны валентных энергетических подуровней?
4. Почему при взаимодействии свободных атомов с образованием химической связи выделяется энергия? Можно ли это явление объяснить с позиций теории молекулярных орбиталей?
5. Используя рассмотренный в разделе 11.5 пример, в котором дана оценка геометрических характеристик молекулы PF_5 , определите эти характеристики для молекул SF_6 , SiCl_4 , CO_2 , BF_3 .
6. Используя данные табл. 11.9, оцените ΔH_{298}° образования соединений CH_4 , SiCl_4 , CO_2 , SiO_2 . Учтите, что SiO_2 — ковалентный кристалл с гибридованными sp^3 -орбиталями атома кремния.
7. Вещества с ионными связями обладают высокими температурами плавления и кипения, их водные растворы проводят электрический ток, они имеют слабую теплопроводность в кристаллическом состоянии. Какими свойствами отличаются от них металлы, т. е. вещества с металлическими связями?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



Степень окисления и правила ее нахождения. Окислители и восстановители.

Стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы. Зависимость потенциала от активностей потенциалопределяющих веществ. Уравнение Нернста.

Определение направления и глубины протекания окислительно-восстановительных реакций с помощью окислительно-восстановительных потенциалов.

Роль окислительно-восстановительных реакций в природе.

12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Поскольку чисто ионных связей не существует, действительные (эффективные) заряды атомов в соединениях часто сильно отличаются по числовым значениям от степеней окисления. Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и нахождения стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций.

Для вычисления неизвестных степеней окисления используют следующие правила.

1. Атомы в простых веществах имеют степень окисления, равную нулю.

2. Степени окисления катионов металлов равны: для щелочных металлов +1, для щелочно-земельных металлов +2, для алюминия +3.

3. Водород во всех своих соединениях, кроме гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов, имеет степень окисления +1. В гидридах щелочных и щелочно-земельных металлов степень окисления водорода равна -1.

4. Кислород почти всегда имеет степень окисления -2 . Исключения составляют пероксиды, надпероксиды, озониды, фториды кислорода.

5. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1 .

6. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав электронейтрального соединения или молекулы, равна нулю.

7. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

Продемонстрируем применение этих правил на примерах.

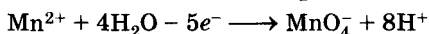
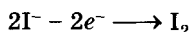
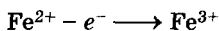
1. Вычислим степень окисления хлора в молекуле хлорной кислоты HClO_4 . В соответствии с правилом 6 сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю. Просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления хлора через x и подставив степени окисления водорода (правило 3) и каждого из четырех атомов кислорода (правило 4): $1 + x + 4(-2) = 0$. Отсюда степень окисления хлора в HClO_4 равна $+7$.

2. Проведем аналогичный расчет и определим степень окисления хрома в дихромат-ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В соответствии с правилом 7 сумма степеней окисления двух атомов хрома и семи атомов кислорода равна -2 , т. е. заряду иона. В виде уравнения это можно записать: $2x + 7(-2) = -2$. Из этого уравнения находим степень окисления хрома, равную $+6$.

Перечисленные в правилах 2—5 элементы почти всегда, кроме нулевой, проявляют единственную степень окисления. Однако многие другие элементы существуют в разных степенях окисления. У каждого такого элемента есть характерные для него высшая и низшая степени окисления. Эти значения определяются индивидуальными химическими свойствами элементов, но для большинства элементов А-подгрупп высшая степень окисления C.O._{\max} равна номеру группы, а низшая степень окисления C.O._{\min} для многих р-элементов равна разности $\text{C.O.}_{\max} - 8$ (см. табл. 10.5). Так, например, для серы, находящейся в шестой группе периодической системы, $\text{C.O.}_{\max} = 6$, а $\text{C.O.}_{\min} = 6 - 8 = -2$.

Если в результате реакции степень окисления атома увеличивается, то говорят, что он окисляется.

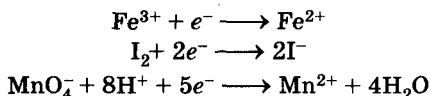
Примерами окисления служат процессы:



Из них видно, что окисление связано с отщеплением — потерей — электронов.

Если же в результате реакции степень окисления атома уменьшается, то говорят, что он восстанавливается.

В качестве примеров восстановления могут служить процессы, обратные записанным выше:



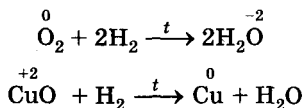
Из них видно, что восстановление связано с присоединением электронов восстанавливаемому атому.

Окисление — это отдача электронов, восстановление — присоединение электронов.

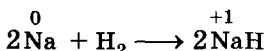
Атом, молекула или ион, принимающие электроны, называются окислителями. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются восстановителями.

Понятие «окислитель» и «восстановитель» часто используют как совершенно однозначные характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. В действительности эти понятия относительны.

Так, например, молекулярный водород в огромном числе реакций используется как восстановитель. К числу таких реакций относятся:



Но в реакциях образования гидридов щелочных и щелочноземельных металлов тот же водород играет роль окислителя:



Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители.

К важнейшим окислителям относятся:

- свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;
- кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^-);
- одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Ce^{4+} , Fe^{3+} , Ag^+ , H^+).

Важнейшими восстановителями являются:

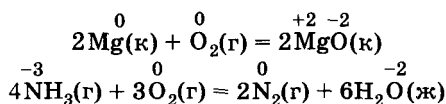
- свободные металлы, а из неметаллов — углерод и водород;
- многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^-);

• одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+}).

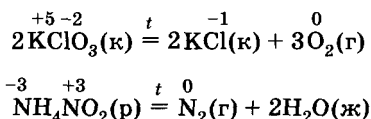
Таким образом, вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления, могут быть только окислителями, т. е. только принимать электроны. Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут быть только восстановителями, т. е. только отдавать электроны. Вещества же, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы.

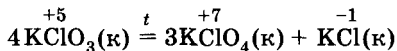
Реакции межмолекулярного окисления — восстановления — реакции, в которых окислитель и восстановитель — разные вещества, причем эти вещества могут быть как сложными, так и простыми:



Реакция внутримолекулярного окисления — восстановления — реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов одного и того же соединения:



Реакции диспропорционирования (реакции самоокисления-самовосстановления) — реакции, в которых происходит одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента. Реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления:



В этой реакции хлор из промежуточной степени окисления +5 окисляется до степени окисления +7 и восстанавливается до степени окисления -1.

Реакции компропорционирования — реакции, в которых участвуют два вещества, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. В результате реакций компропорционирования получается вещество, содержащее атомы того же элемента в промежуточной степени окисления:

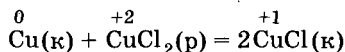


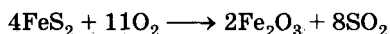
Таблица 12.1. Значения ΔG° , ΔH° и $-T\Delta S^\circ$ реакций, представляющих различные типы окисления—восстановления при 298 К (25 °С)

Типы реакций и их примеры	ΔG_{298}° , кДж	ΔH_{298}° , кДж	$-T\Delta S^\circ$, кДж
Межмолекулярные			
$\text{Mg}(\kappa) + 1/2\text{O}_2(\text{r}) = \text{MgO}(\kappa)$	-569,6	-601,8	+32,2
$4\text{NH}_3(\text{r}) + 3\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{N}_2(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-1356,6	-1530,2	+173,6
Внутримолекулярные			
$2\text{KClO}_3(\kappa) = 2\text{KCl}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{r})$	-236,2	-44,7	-191,5
$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{p}) = \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-357,7	-334,3	-23,4
Диспропорционирования			
$4\text{KClO}_3(\kappa) = 3\text{KClO}_4(\kappa) + \text{KCl}(\kappa)$	-149,6	-161,4	+11,8
Компропорционирования			
$\text{Cu}(\kappa) + \text{CuCl}_2(\text{p}) = 2\text{CuCl}(\kappa)$	-68,8	-59,0	-9,8

Энергетические характеристики реакций окисления—восстановления колеблются в очень широких пределах. Многие из реакций образования оксидов, сульфидов и галогенидов (см. табл. 5.3), а также реакций окисления углеводородов и других соединений водорода имеют чрезвычайно большие тепловые эффекты и очень большие отрицательные приращения ΔG° . В табл. 12.1 представлены ΔG° , ΔH° и $-T\Delta S^\circ$ тех реакций, которые приведены выше как примеры различных типов реакций окисления—восстановления. Из этих примеров видно, что ΔH° и ΔG° межмолекулярных и внутримолекулярных реакций значительно больше, чем ΔH° и ΔG° реакций диспропорционирования и компропорционирования.

12.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

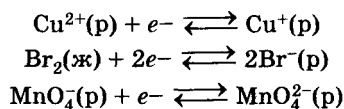
Для реакций, не связанных с изменением степеней окисления элементов, характерны небольшие стехиометрические коэффициенты, нахождение которых обычно не вызывает трудностей. Напротив, реакции окисления—восстановления часто имеют сложную стехиометрию. Примером может служить окисление минерала пирита FeS_2 кислородом:



Поэтому нахождение стехиометрических коэффициентов реакций окисления—восстановления часто оказывается непростой задачей, которую решают с применением специально разработанных приемов. Рассмотрим *метод полуреакций*, обычно применяемый к реакциям в водных растворах.

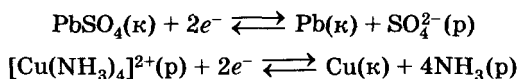
Ключевая задача этого метода — составление уравнений полуреакций. При использовании этого метода каждая окислительно-восстановительная реакция представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций: полуреакции восстановления окислителя и полуреакции окисления восстановителя. Составляя уравнения полуреакций, для неэлектролитов и слабых электролитов записывают формулы их молекул, а для сильных электролитов — формулы только тех ионов, в состав которых входят атомы элементов, изменяющихся в результате реакции степени окисления. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакций отличаются наличием в них символов электронов.

Уравнения многих полуреакций очень просты. В них присутствуют всего три вида частиц: электроны и две формы соединений одного и того же элемента:



Одна из них — *окисленная форма* — содержит атомы элемента в более высокой степени окисления. В приведенных примерах окисленными формами являются Cu^{2+} , Br_2 и MnO_4^- . Другая — *восстановленная форма* — содержит атомы этого же элемента в более низкой степени окисления. В приведенных примерах восстановленные формы — это Cu^+ , Br^- и MnO_4^{2-} .

Немного сложнее уравнения полуреакций типа:



В этих полуреакциях наряду с атомами элементов, изменяющих степени окисления, присутствуют сульфат-ионы SO_4^{2-} и молекулы NH_3 , все атомы которых сохраняют постоянные степени окисления, а сами эти ионы и молекулы имеют одинаковый состав в левой и правой частях уравнения.

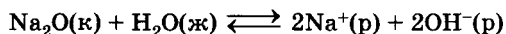
Сложнее других полуреакции с участием кислородсодержащих анионов (оксоанионов) типа NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В результате восстановления оксоанионы могут терять все входящие

Таблица 12.2. Примеры полуреакций и их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

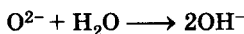
Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{S}(\kappa) + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{p})$	-0,447
$\text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+0,172
$\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{p})$	+0,401
$\text{I}_2(\kappa) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{p})$	+0,536
$\text{MnO}_4^-(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}(\text{p})$	+0,564
$\text{MnO}_4^-(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\kappa) + 4\text{OH}^-(\text{p})$	+0,588
$\text{Fe}^{3+}(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{p})$	+0,771
$\text{NO}_3^-(\text{p}) + 3\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+0,94
$\text{NO}_3^-(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+0,96
$\text{O}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+1,229
$\text{MnO}_4^-(\text{p}) + 8\text{H}^+(\text{p}) + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+1,51
$\text{Co}^{3+}(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{p})$	+1,808
$\text{F}_2(\text{r}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{p})$	+2,87

в их состав атомы кислорода или часть этих атомов. Например, перманганат-ион в результате восстановления в кислой среде превращается в катион Mn^{2+} , теряя четыре атома кислорода. При восстановлении перманганат-иона в нейтральной и слабощелочной среде образуется оксид марганца(IV) MnO_2 , в ходе этой реакции MnO_4^- отдает два атома кислорода.

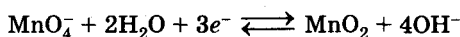
Составляя полуреакции восстановления оксоанионов, принимают, что атомы кислорода в оксоанионах имеют формальную степень окисления -2 , хотя даже в ионных кристаллах оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов действительный заряд оксид-ионов O^{2-} не достигает этого значения. В соответствии со степенью окисления -2 предполагают, что атомы кислорода, отщепляющиеся от оксоанионов, реагируют с водой так же, как оксид-ионы, попадающие в раствор при разрушении кристаллических решеток ионных оксидов:



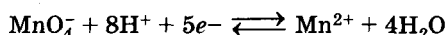
т. е. предполагают, что при взаимодействии одного иона O^{2-} с молекулой воды образуются два иона OH^- :



В соответствии с этим предположением полуреакцию восстановления перманганат-иона в нейтральной среде можно записать:



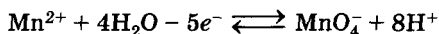
При разрушении оксоанионов в кислой среде, где имеется избыток ионов H^+ , образуются не гидроксид-ионы, а молекулы воды:



Для связывания одного атома кислорода в степени окисления -2 при этом расходуются два катиона H^+ .

Полуреакции, составленные с использованием описанных приемов, приведены в справочниках, где они записаны как полуреакции восстановления, т. е. в левой части уравнения — окисленная форма, а в правой — восстановленная (табл. 12.2). Это сделано для того, чтобы не повторять в таблицах одну полуреакцию дважды, сначала как полуреакцию окисления, а затем как полуреакцию восстановления.

Например, с помощью рассмотренного выше уравнения восстановления перманганат-иона в кислой среде можно описать не только этот процесс, но и окисление катиона Mn^{2+} . Для этого достаточно поменять местами левую и правую части уравнения:



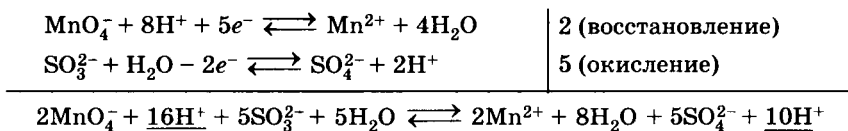
Используя полуреакции, можно составить уравнение реакции окисления—восстановления. Рассмотрим процесс составления уравнения на примере реакции между перманганатом калия $KMnO_4$ и сульфитом натрия Na_2SO_3 в присутствии H_2SO_4 .

Прежде чем приступить к составлению уравнений, следует определить, какую роль играют каждая молекула и ион в данной реакции, т. е. назвать окислитель и восстановитель, а также те молекулы и ионы, атомы которых не изменяют степеней окисления. Если одно из веществ, участвующих в реакции, содержит атом в высшей возможной для данного элемента степени окисления, то это вещество — окислитель. Наоборот, вещество, содержащее атом в низшей из возможных для данного элемента степеней окисления, — восстановитель. Если оба вещества, участвующих в реакции, содержат атомы в промежуточных степенях окисления, то определить, какое из веществ будет окислителем, а какое — восстановителем, можно с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. раздел 12.3).

В рассматриваемом примере перманганат калия содержит марганец в высшей степени окисления +7, и поэтому он может играть только роль окислителя. Сульфит натрия содержит серу в промежуточной степени окисления +4 и может быть и окислителем, и восстановителем. В данном случае в присутствии сильного окислителя — перманганата калия — сульфит натрия является восстановителем. Разбавленная серная кислота окислительно-восстановительными свойствами не обладает. Она играет роль источника катионов водорода, т. е. обеспечивает кислую реакцию среды.

После этого следует составить или найти в справочнике нужные уравнения полуреакций, а затем получить их алгебраическую сумму. Для этого обе полуреакции нужно записать одну под другой. Причем ту полуреакцию, которая описывает восстановление окислителя, следует привести в табличной форме, а вторую полуреакцию нужно преобразовать: перенести все члены уравнения из левой части в правую и наоборот так, чтобы она превратилась в полуреакцию окисления восстановителя. Перед сложением надо все члены уравнения первой полуреакции умножить на число электронов, отдаваемых восстановителем во второй полуреакции, а все члены второй полуреакции следует умножить на число электронов, присоединяемых окислителем в первой полуреакции. После этого все члены левых и правых частей уравнения полуреакций суммируются. Таким образом, получается уравнение реакции окисления—восстановления в сокращенной ионной форме.

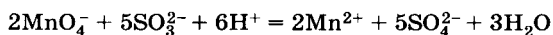
Для рассматриваемой реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде уравнение полуреакции восстановления MnO_4^- переписываем без изменений, а уравнение полуреакции окисления SO_3^{2-} получаем из табличного уравнения (см. табл. 12.2, уравнение 2)*, меняя местами его левую и правую части.



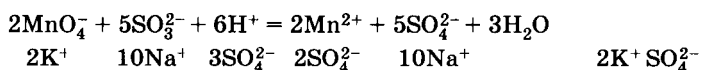
Справа от вертикальной черты записываем наименьшие множители, делающие равными числа электронов в обеих полуреакциях. Умножив все члены уравнения на эти множители, складываем их. После приведения однородных членов уравнения (катионы H^+ , молекулы

* Здесь для простоты в качестве восстановленной формы приведен сульфит-ион SO_3^{2-} . Уравнение в табл. 11.2 отражает тот факт, что преобладающей формой существования серы(IV) в водных растворах являются гидратированные молекулы SO_2 .

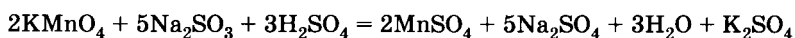
H₂O) получаем сокращенное ионное уравнение реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:



Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулу иона противоположного знака (противоиона), указывая стехиометрическим коэффициентом число противоионов, необходимое для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:



Объединяя формулы ионов в формулы солей или молекул, получаем уравнение в молекулярной форме:



12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы

Особенностью всех полуреакций является участие электронов. Электроны могут выступать в качестве химических реагентов и продуктов, а полуреакции, которые до сих пор рассматривались только как прием для расчета стехиометрических коэффициентов, часто практически используют в устройствах, называемых *гальваническими полуэлементами* или *электродами*.

Самый простой электрод состоит из металлической пластинки и раствора, содержащего гидратированные катионы этого металла. Примером такого электрода может служить цинковая пластинка, погруженная в раствор сульфата цинка (рис. 12.1).

После погружения пластинки в раствор на ее поверхности происходят два взаимно противоположных процесса: атомы кристаллического цинка теряют электроны и переходят в раствор:

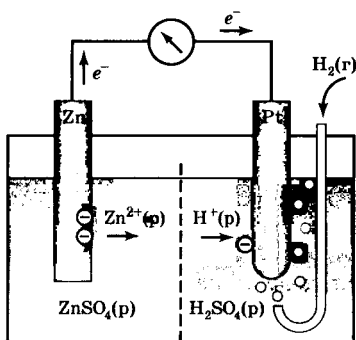
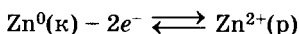
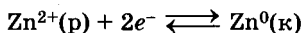
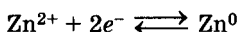


Рис. 12.1. Гальванический элемент, состоящий из цинкового и водородного электродов

а катионы цинка осаждаются на поверхности кристаллов пластинки и приобретают электроны, превращаясь в атомы:

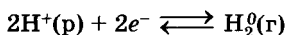


В результате первого процесса пластинка приобретает отрицательный заряд, так как электроны, первоначально уравновешивавшие заряд катионов, остаются в кристаллической решетке пластинки. По мере того как число переходящих в раствор катионов увеличивается, отрицательный заряд пластинки возрастает. Увеличение отрицательного заряда пластинки замедляет переход катионов в раствор и ускоряет их осаждение из раствора. Через некоторое время после погружения пластинки в раствор скорости обеих реакций выравниваются, наступает равновесие, описываемое уравнением



а пластинка приобретает некоторый электрический потенциал. Абсолютное значение потенциала одного отдельно взятого электрода измерить нельзя. Оценить числовое значение этого потенциала можно только путем измерения разности потенциалов между рассматриваемым электродом и каким-то другим электродом, потенциал которого известен. Измерение электродного потенциала можно сравнить с измерением высоты гор и глубины морских впадин, где за нулевую точку условно принят уровень моря. Абсолютную высоту точки на поверхности Земли, т. е. расстояние между этой точкой и центром земного шара, определить невозможно, так же как невозможно измерение абсолютного значения электродного потенциала. В соответствии с международным соглашением электродные потенциалы отсчитывают относительно потенциала стандартного водородного электрода.

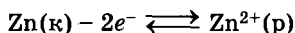
Водородный электрод представляет собой более сложное устройство, чем цинковый. Для его изготовления платиновую пластинку погружают в водный раствор серной кислоты, через который пропускают газообразный водород (см. рис. 12.1). На поверхности платиновой пластинки устанавливается равновесие:



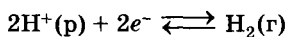
Поскольку в реакции, определяющей потенциал водородного электрода, участвуют катионы H^+ и газообразный водород, его потенциал определяется как активностью (концентрацией) катионов H^+ в растворе H_2SO_4 , так и давлением газообразного водорода. Если a_{H^+} в растворе равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода равно 101,3 кПа, такой электрод называют *стандартным водородным электродом*.

Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах.

Цинковый электрод можно соединить с водородным так, как это показано на рис. 12.1, и получить *гальванический элемент*. На цинковом электроде этого элемента будет проходить полуреакция окисления металлического цинка:



Катионы цинка будут уходить в раствор, а цинковая пластинка в результате накопления электронов приобретет отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда заставит электроны переходить по внешней электрической цепи на платиновую пластинку водородного полуэлемента. Получив электроны, платиновая пластинка превратится в их источник и на ней будет проходить полуреакция восстановления гидратированных протонов:

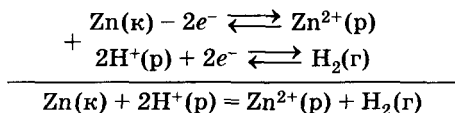


Из-за этого в растворе H_2SO_4 водородного электрода будут накапливаться избыточные анионы SO_4^{2-} . Эти избыточные анионы будут переходить в раствор ZnSO_4 цинкового электрода сквозь разделяющую растворы мембрану, а им навстречу будут двигаться избыточные катионы Zn^{2+} .

Если измерить электродвижущую силу ЭДС этого элемента при *стандартных условиях* ($p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л), то окажется, что ЭДС = -0,763 В, т. е. будет измерен *стандартный электродный потенциал* цинкового электрода $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$.

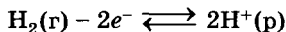
Стандартный электродный потенциал — числовое значение электродного потенциала, измеренное в стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода.

Рассмотрим суммарную реакцию, происходящую в гальваническом элементе, который состоит из цинкового и водородного полуэлементов. Реакция — результат сложения полуреакций этих полуэлементов-электродов:

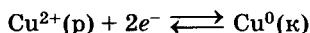


Таким образом, эта реакция является окислительно-восстановительной реакцией растворения металлического цинка в водных растворах кислот.

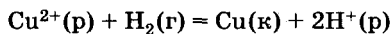
Заменим цинковый электрод на медный, т. е. на аналогичное устройство, в котором вместо цинковой пластинки взята медная, а вместо 1 М раствора $ZnSO_4$ — 1 М раствор $CuSO_4$. Соединив медный электрод со стандартным водородным, получим новый гальванический элемент. В его полуэлементах будут проходить иные реакции: в водородном полуэлементе — полуреакция окисления H_2 с получением гидратированных протонов:



а в медном — полуреакция восстановления гидратированных катионов Cu^{2+} в металлическую медь:

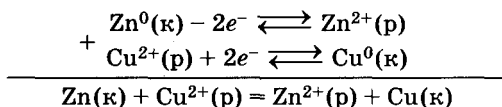


Измерение ЭДС этого элемента позволяет определить стандартный потенциал медного электрода $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,337$ В. Суммирование полуреакций дает реакцию восстановления катиона Cu^{2+} (р) газообразным H_2 до металлической меди:



Отличие медного электрода от цинкового состоит в том, что его стандартный потенциал положителен, а у цинкового электрода — отрицателен.

Если составить гальванический элемент из цинкового и медного электродов, то происходящую в нем реакцию можно представить как сумму полуреакций:



Электродвижущая сила этого элемента равна разности $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ}$, т. е. $0,337 - (-0,763) = 1,100$ В. Значит, ЭДС гальванических элементов (окислительно-восстановительных реакций) можно вычислять, вычитая из алгебраически большего стандартного потенциала алгебраически меньший стандартный потенциал. Другими словами,

электродвижущая сила окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях равна разности стандартных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов окислителя и восстановителя.

$$ЭДС = E_{окисл}^{\circ} - E_{восст}^{\circ} \quad (12.1)$$

В рассматриваемом гальваническом элементе, составленном из медного и цинкового электродов, катионы меди играют роль окислителя, а металлический цинк — восстановителя.

Таблица 12.3. Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная полуреакция	E° , В
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{к})$	-3,045
K ⁺ /K	$\text{K}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{к})$	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{к})$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{к})$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{к})$	-2,363
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+}(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{к})$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{к})$	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{к})$	-0,763
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к})$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{к})$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{к})$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{к})$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{к})$	-0,136
2H ⁺ /H ₂	$2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г})$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{к})$	+0,337
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{к})$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{ж})$	+0,850
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+}(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{к})$	+1,498

Если расположить все металлы в порядке возрастания числовых значений E° , то образуется *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*, известный также под более кратким названием *ряда напряжений металлов* (табл. 12.3).

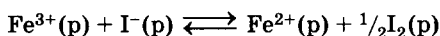
Стандартные электродные потенциалы E° — количественные характеристики систем, состоящих из металла и гидратированных катионов в водном растворе. Электрод Li⁺(p)/Li(к) обладает самым большим отрицательным потенциалом, поэтому металлический литий будет самым сильным восстановителем, если в результате реакции образуются гидратированные катионы Li⁺. Электрод Au³⁺(p)/Au(к) имеет самый большой положительный потенциал. Это говорит о том, что, восстанавливаясь до металла, катион Au³⁺ — самый сильный окислитель из всех катио-

нов, приведенных в табл. 12.3. Все металлы с отрицательными значениями E° растворяются в кислотах с выделением водорода. Все металлы с положительными E° не растворяются. Каждый из металлов, обладающих меньшим значением E° , способен восстанавливать до элементарного состояния катионы любого другого металла, имеющего большее значение, если эта реакция не тормозится поверхностными пленками типа пленки Al_2O_3 , покрывающей металлический алюминий.

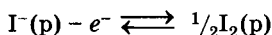
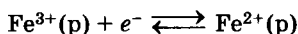
12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах и константы их равновесия

Участие электронов в протекании полуреакций кажется естественным только при наличии металлов, в которых существует «электронный газ». Между тем существует огромное число реакций окисления—восстановления, которые протекают в водных растворах между гидратированными ионами или между ионами и молекулами. Более того, эти реакции можно проводить как сумму двух полуреакций, проходящих в полуэлементах-электродах, соединенных в гальванический элемент. Следовательно, и для таких реакций участие в них электронов является физической реальностью.

В качестве примера рассмотрим реакцию



Ее можно реализовать с помощью гальванического элемента, состоящего из двух полуэлементов-электродов (рис. 12.2), в которых протекают полуреакции



Полуреакция окисления иодид-ионов записана упрощенно. В присутствии избытка I^- молекулы I_2 , образуют растворимые в воде анионы I_3^- .

Как видно из рис. 12.2, устройство обоих электродов, служащих для раздельного проведения этих полуреакций, почти такое же, как и у водородного электрода. В водные растворы погружены платиновые пластинки, которые служат в качестве

сборника электронов в левом полуэлементе и источника электронов в правом.

Следовательно, реакции окисления—восстановления, проходящие в растворах, можно рассматривать как суммы или разности полуреакций, имеющих совершенно определенные значения E° (см. табл. 12.2).

Для установления количественной связи между ЭДС гальванического элемента и константой равновесия протекающей в нем реакции служит уравнение Нернста. Оно выражает зависимость электродного потенциала от активностей потенциалопределяющих веществ полуреакций:

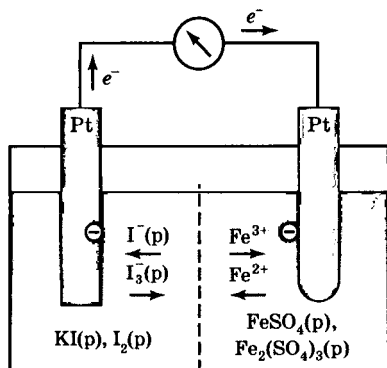


Рис. 12.2. Гальванический элемент, состоящий из двух окислительно-восстановительных электродов

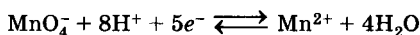
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Pa_{\text{окисл}}}{Pa_{\text{восст}}}, \quad (12.2)$$

где E — окислительно-восстановительный электродный потенциал при произвольных условиях; E° — стандартный электродный потенциал (табличная величина); R — универсальная газовая постоянная; T — температура; n — число электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановленную форму; F — постоянная Фарадея; $Pa_{\text{окисл}}$ — произведение активностей окисленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении вместе с этой формой в левой части полуреакции; $Pa_{\text{восст}}$ — произведение активностей восстановленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении полуреакции вместе с этой формой в правой части полуреакции.

После подстановки числовых значений констант R , F и $T = 298,15$ К и в результате замены натурального логарифма на десятичный уравнение Нернста принимает вид

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{Pa_{\text{окисл}}}{Pa_{\text{восст}}}. \quad (12.3)$$

Например, для полуреакции



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4}. \quad (12.4)$$

Если учесть, что в водных растворах активность воды равна единице, то уравнение (12.4) приобретает следующий вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (12.5)$$

Использование уравнения Нернста позволяет вычислять ЭДС гальванического элемента не только в стандартных условиях в соответствии с уравнением (12.1), но и тогда, когда активности веществ, оказывающих влияние на электродный потенциал, не равны единице.

Например, ЭДС гальванического элемента, изображенного на рис. 12.2, можно вычислить как разность электродного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ электрода, в котором окисленной формой являются катионы Fe^{3+} , а восстановленной — катионы Fe^{2+} , и электродного потенциала $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ электрода, в котором окисленной формой являются молекулы I_2 , а восстановленной — иодид-ионы I^- :

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}. \quad (12.6)$$

После подстановки в уравнение (12.6) выражений, полученных на основании уравнения Нернста (12.2) и иллюстрирующих зависимость электродных потенциалов от активностей потенциалоопределяющих частиц, получаем

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{I}_2}^{1/2}}{a_{\text{I}^-}} = \\ &= \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}}. \end{aligned} \quad (12.7)$$

Значение $\Delta E^{\circ} = 0,771 - 0,536 = 0,235$ В.

При достижении состояния равновесия активности реагентов и продуктов реакции приобретут равновесные значения, а ЭДС гальванического элемента станет равной нулю:

$$0 = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}}. \quad (12.8)$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, при этом станет равным величине, обратной константе равновесия:

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}}, \\ 0 &= \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln K \end{aligned} \quad (12.9)$$

или

$$RT \ln K = F \Delta E^{\circ}. \quad (12.10)$$

В общем случае, когда в реакции принимает участие n электронов, справедливо уравнение

$$RT \ln K = nF\Delta E^\circ, \quad (12.11)$$

из которого видно, что константа равновесия может быть больше единицы только при $\Delta E^\circ > 0$. Иными словами,

реакции окисления—восстановления протекают слева направо только тогда, когда ЭДС гальванического элемента, образованного из полуэлементов-электродов, является положительной величиной.

Такой гальванический элемент может совершать работу. Это заключение находится в соответствии со вторым началом термодинамики, согласно которому самопроизвольно протекают лишь реакции, имеющие отрицательные ΔG . Из уравнения (5.15) получаем общую связь между ЭДС (ΔE°) гальванических элементов, $\Delta G_{\text{реакции}}$ и константой равновесия K :

$$-\Delta G_{\text{реакции}} = RT \ln K = nF\Delta E^\circ. \quad (12.12)$$

Эту взаимозависимость часто используют для точных электрохимических определений константы равновесия и изменения энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций, так как значения электродвижущих сил можно измерять с высокой точностью. Выше уже была приведена для последней рассматриваемой реакции $\Delta E^\circ = 0,235$ В. Используя значение $F = 96\,485$ Кл/моль, $R = 8,314$ Дж/(моль \cdot К) и $T = 298,15$ К, получаем для этой реакции $\Delta G^\circ = -22,67$ кДж и $K = 9,38 \cdot 10^3$. Таким образом, равновесие реакции окисления иодид-иона I^- катионом Fe^{3+} смещено в сторону образования I_2 и Fe^{2+} довольно сильно.

Результаты расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ и констант равновесия, полученные при использовании стандартных электродных потенциалов, применимы не только к процессам в гальванических элементах, но и к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим при непосредственном смешении растворов.

12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве

Окислительно-восстановительные процессы играют особую роль в жизнедеятельности клетки и биосферы, так как именно они лежат в основе клеточного биосинтеза и биоэнергетики. Фотосинтез — процесс фотохимического восстановления. Он состоит из большого числа стадий; ключевыми среди них являются окислительно-восстановительные стадии. Результат этих реак-

ций — синтез основных веществ клетки: углеводов (сахаров), липидов (жиров), протеинов (белков) и нуклеиновых кислот. Источник энергии в клетке — реакции окисления углеводов и липидов кислородом воздуха, которые происходят вследствие дыхания растений и животных. Масштабы этих процессов таковы, что, по выражению В. И. Вернадского, живые организмы Земли, взятые в целом, являются самой мощной химической силой на земной поверхности.

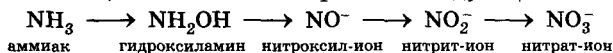
Составная часть биосферы — почва. Почвы содержат большое число окислительно-восстановительных систем, среди которых наиболее важны соединения железа в степенях окисления +2 и +3: $\text{Fe}^{2+}(\text{p})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, $\text{Fe}^{3+}(\text{p})$, FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соединения марганца в степенях окисления +2, +3, +4: $\text{Mn}^{2+}(\text{p})$, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , соединения серы и азота.

Сельскохозяйственные растения могут нормально развиваться только в оптимальном интервале окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Слишком низкие потенциалы почвы возникают в результате интенсивно идущих восстановительных реакций. Слишком высокие потенциалы обусловлены накоплением соединений с элементами в высших степенях окисления. И слишком высокие, и слишком низкие потенциалы почвы создают неблагоприятные для растений условия и снижают продуктивность возделываемых культур. При интенсивном земледелии возникает необходимость регулирования окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Для этого проводится осушение или орошение полей, вносятся химические средства регулирования окислительно-восстановительного потенциала, в том числе определенные органические удобрения.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

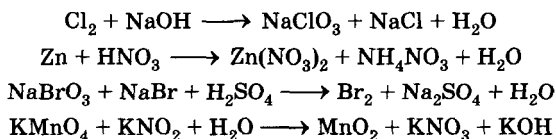
1. Нитрификация, осуществляемая в природе микробами *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, может быть изображена следующей схемой:



Вычислите степени окисления азота во всех этих соединениях. Какой процесс (окисление или восстановление) происходит на каждой из стадий приведенной схемы?

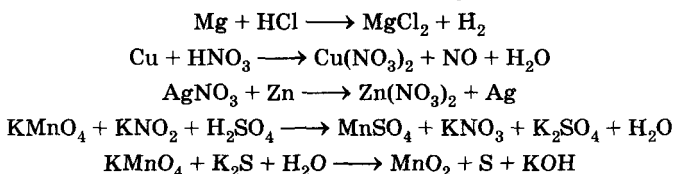
2. При разложении растительных и животных организмов во влажной среде образуются фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Вычислите степени окисления фосфора в этих молекулах. Какую роль (окислителя или восстановителя) могут играть эти вещества?

3. Вычислите степени окисления выделенных атомов в следующих соединениях: HNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , S_8 , SO_3 , KNO_2 , KCrO_2 , Na_2S , KI , O_2 , FeSO_4 , HClO_4 , KClO_3 , NH_4NO_3 . Какие роли (окислителей или восстановителей) могут играть эти вещества в реакциях?
4. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:



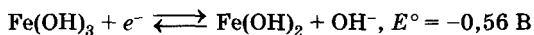
Укажите: а) межмолекулярные реакции; б) реакции диспропорционирования; в) реакции компропорционирования.

5. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:

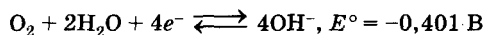


В каждой из реакций назовите окислитель и восстановитель, укажите окисленную и восстановленную форму каждого из элементов, изменяющих степень окисления. Пользуясь данными табл. 12.2 и 12.3, докажите, что эти реакции протекают в заданном направлении самопроизвольно.

6. Какой из гидроксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является преобладающей формой существования этого элемента в почве, находящейся в контакте с кислородом воздуха? Для полуреакции



а для полуреакции



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



Строение координационной сферы комплексных соединений: центральный ион-комплексообразователь, лиганды, донорные атомы лигандов, координационное число, геометрия координационной сферы, внешнесферные ионы.

Особенности комплексных соединений со сложным строением координационных сфер: многоядерные комплексы и комплексы с хелатообразующими и макроциклическими лигандами.

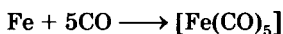
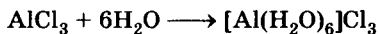
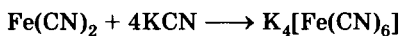
Устойчивость комплексных соединений в растворах. Константы устойчивости и константы нестойкости. Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений в растворах: температура, хелатный и макроциклический эффекты, заряд центрального иона-комплексообразователя.

Теория координационной химической связи: метод валентных связей, теория кристаллического поля. Спектрохимический ряд лигандов, энергия стабилизации координационных сфер катионов *d*-металлов. Цвет комплексных соединений и кинетическая подвижность лигандов в координационной сфере.

Значение комплексных соединений в биохимии клетки. Новое направление в химии — бионеорганическая химия.

13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений

В переводе с лат. *complexus* означает сочетание. Действительно, очень многие комплексные соединения получают из двух или трех веществ, часто — из солей, например:



Продукт такого синтеза характеризуется своей собственной стехиометрией, собственными физическими и химическими свойствами, совершенно отличными от свойств исходных веществ.

Другое название комплексных соединений — *координационные соединения* — характеризует их важнейшую структурную особенность — наличие у них *координационной (внутренней) сферы*. В состав координационной сферы входят *комплексообразователь* (центральный атом или ион) и *лиганды* (молекулы

или ионы, непосредственно связанные с комплексообразователем). При написании формул координационную сферу (комплекс) заключают в квадратные скобки. Заряд координационной сферы равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов и может быть положительным, отрицательным и нулевым. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплексного соединения. Сумма зарядов внешнесферных ионов равна по абсолютному значению заряду внутренней координационной сферы, но противоположна ему по знаку заряда. Если внутренняя сфера имеет нулевой заряд, то внешняя сфера отсутствует. В координационной сфере различные ее части располагаются в пространстве друг относительно друга строго определенным образом. На рис. 13.1 показаны структуры координационных сфер комплексных соединений, для которых выше приведены реакции образования.

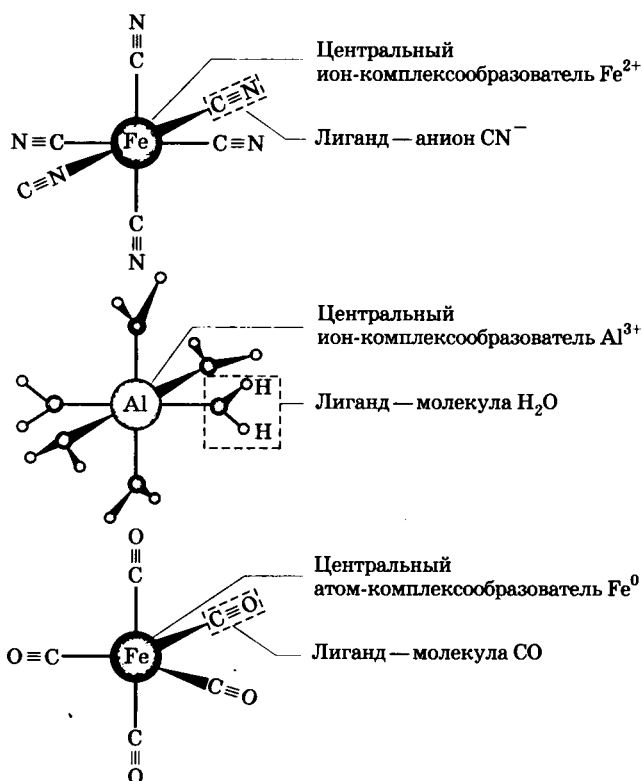


Рис. 13.1. Структуры координационных сфер $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Координационная сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет форму октаэдра. Она образована центральным ионом (катионом Fe^{2+}) и шестью лигандами (цианид-ионами CN^-), ее заряд равен сумме зарядов Fe^{2+} и шести анионов CN^- : $2 + (-6) = -4$. Внешняя сфера комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ состоит из катионов K^+ , суммарный заряд которых равен $+4$.

У аквакатиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ центральный ион-комплексобразователь — катион Al^{3+} , а лиганды — шесть молекул воды. Так как молекулы воды имеют нулевой заряд, заряд комплекса равен заряду катиона Al^{3+} . Эта координационная сфера также имеет форму октаэдра. Внешнесферными ионами в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ служат хлорид-ионы Cl^- . Их суммарный заряд равен -3 .

Комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ состоит только из внутренней координационной сферы, которая имеет форму тригональной бипирамиды. Роль комплексобразователя в ней играет атом железа, лигандами являются пять молекул оксида углерода(II) CO .

Число атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом или атомом, называется *координационным числом* комплексобразователя. Координационное число алюминия в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и координационное число железа в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равно шести. Координационное число железа в $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ равно пяти. Наиболее распространенные координационные числа шесть и четыре. Координационное число комплексобразователя и конфигурация координационной сферы тесно взаимосвязаны.

13.2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) наименования комплексных соединений образуются следующим образом. Независимо от заряда координационной сферы сначала называют анион, а затем — катион, как это делается в названиях простых солей. В названии координационной сферы (вне зависимости от того, заряжена она или нет) перечисляют все ее составные части справа налево, при этом сначала называют число лигандов, затем сами лиганды и, наконец, комплексобразователь с указанием его степени окисления. Для обозначения числа лигандов используют греческие числовые приставки: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта (моно часто опускается). Названия некоторых распространенных лигандов приведены в табл. 13.1. Если координационная

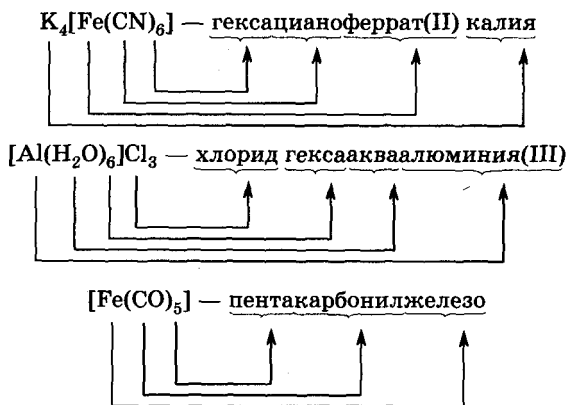
Таблица 131. Распространенные лиганды и их названия в координационной сфере

Лиганд	Название	Лиганд	Название	Лиганд	Название
F^-	фторо	$:OH^-$	гидроксо	$:CN^-$	циано
Cl^-	хлоро	$H_2O:$	аква	$:SCN^-$	тиоцианато
Br^-	бром	$:NH_3$	аммин	$:NCS^-$	изотиоцианато
I^-	иодо	$:CO$	карбонил	$:NO_2^-$	нитро

П р и м е ч а н и е. Электронные пары указывают, какой атом связывается с комплексообразователем.

сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже. Если координационная сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь называют также по-русски, но в именительном падеже. Если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называют по-латыни, при этом латинское окончание *-um* отбрасывают и заменяют на окончание *-at*, характерное для анионов. Степень окисления комплексообразователя указывают в скобках римскими цифрами.

Например, рассмотренные в предыдущем разделе комплексные соединения называются так:



Названия комплексных соединений более сложного состава образуют, используя дополнительные правила:

1) если координационная сфера содержит разные лиганды, то сначала называют отрицательно заряженные лиганды (анионы), потом — электронейтральные лиганды (молекулы);

2) если название лиганда содержит греческие числовые приставки, а также во избежание неоднозначного понимания строения лиганда, число лигандов указывают при помощи умножающих приставок: 2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис. Например, комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ с лигандом этилендиамином (en) называется хлорид диамминбис (этилендиамин) никеля(II).

13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами

Каждый из лигандов, перечисленных в табл. 13.1, может занимать только одно координационное место у центрального атома-комплексообразователя. Такие лиганды называют *монодентатными*. Число монодентатных лигандов в координационной сфере равно координационному числу комплексообразователя. Многие лиганды содержат два или более атомов, способных участвовать в координации. Такие атомы называют *донорными* (смысл этого названия станет ясен после рассмотрения природы химической связи в комплексных соединениях). Например, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ имеет два донорных атома кислорода, а этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — два донорных атома азота. Это примеры *бидентатных* лигандов. Бидентатный лиганд может занимать в комплексе два координационных места. Диэтилентриамин содержит три донорных атома азота и является *тридентатным* лигандом. Анион четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты — этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) имеет

Таблица 13.2. Полидентатные лиганды

Формула	Название в координационной сфере	Сокращенное обозначение	Дентатность
:OOC-COO:^-	Оксалато	ox	2
$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Этилендиамин	en	2
$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\ddot{\text{N}}\text{H-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Диэтилентриамин	dien	3
$\begin{array}{c} \text{:OOCCH}_2 \\ \text{:OOCCH}_2 \end{array} \ddot{\text{N}}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\ddot{\text{N}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO:}^- \\ \text{CH}_2\text{COO:}^- \end{array}$	Этилендиаминтетраацетато	ЭДТА	6

Примечание. Электронные пары указывают донорные атомы.

два донорных атома азота и четыре донорных атома кислорода, являясь *гексадентатным* лигандом.

Дентатность лиганда равна числу донорных атомов, образующих связи с комплексообразователем.

Лиганды, содержащие два или более донорных атомов, объединяют под названием *полидентатные лиганды* (табл. 13.2).

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, являются *хелатами*. На рис. 13.2, *а* и *б* видно, что бидентатные лиганды связываются с комплексообразователем сразу в двух точках, захватывают его подобно клешням рака, откуда и происходит название хелатов — клешневидные комплексы (от греч. *chelé* — клешня). Характерная особенность хелатных соединений — образование циклических группировок атомов (хелатных циклов), включающих атом металла. Хелатообразующие лиганды или уже имеют, или приобретают в процессе образования комплексного соединения удобную для

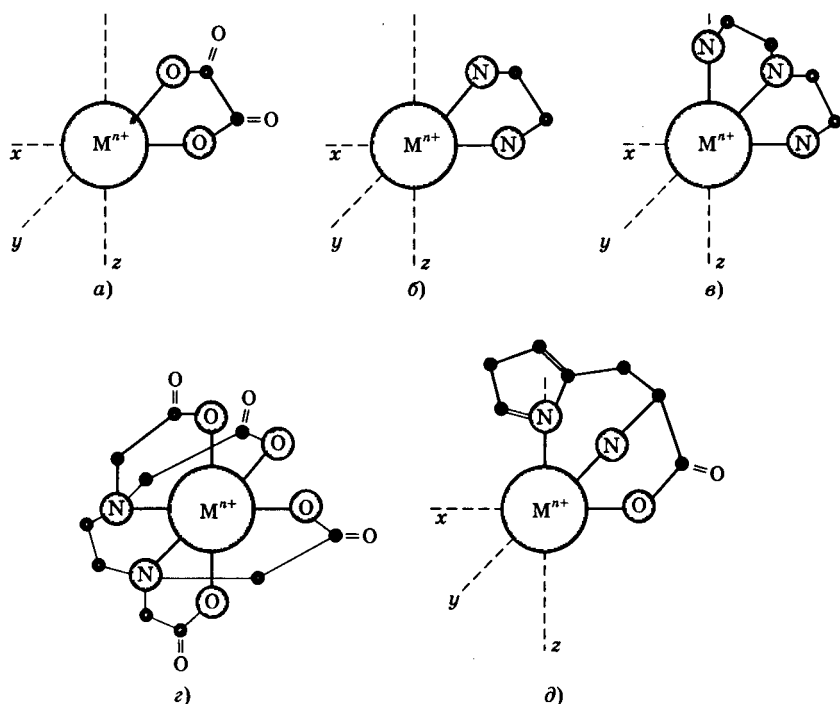


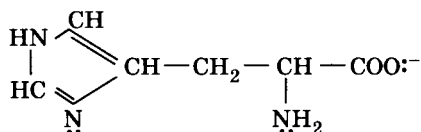
Рис. 13.2. Октаэдрические конфигурации комплексных ионов, содержащих в качестве лигандов оксалат-ионы (*а*), этилендиамин (*б*), диэтилентриамин (*в*), этилендиаминтетраацетат-ион (*г*), анион аминокислоты гистидина (*д*)

координации геометрическую форму — *конформацию*. Например, оксалат-ион (рис. 13.2, а) сохраняет присущую ему плоскую геометрию и занимает своими донорными атомами кислорода две позиции в октаэдрической координационной сфере катиона M^{n+} . При этом образуется один пятичленный хелатный цикл, состоящий из катиона M^{n+} и цепочки $-O-C-C-O-$.

Несколько сложнее происходит координация этилендиамина (en) и диэтилентриамина (dien) (рис. 13.2, б, в). Эти лиганды имеют свободное осевое вращение вокруг связей C—C. При координации они принимают необходимые для нее конформации и также образуют пятичленные циклы: этилендиамин — один, а диэтилентриамин — два.

Еще более сложную конформационную перестройку при координации претерпевает этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА), который в свободном состоянии имеет близкую к плоской развернутую конформацию, изображенную в табл. 13.2. При образовании комплекса он обертывается вокруг катиона M^{n+} (рис. 13.2, г). Свернутая конформация позволяет образовывать шесть связей и октаэдрическую координационную сферу. При этом ЭДТА образует с катионом M^{n+} пять пятичленных хелатных циклов.

Способность к образованию сложных хелатных комплексов присуща не только специально разработанным лигандам типа этилендиамина или этилендиаминтетраацетат-иона. Напротив, природные хелатообразующие лиганды очень многочисленны. Например, анион аминокислоты **гистидина** имеет два донорных атома азота и один атом кислорода:



Октаэдрические координационные сферы многих двухзарядных катионов могут включать в свой состав два таких аниона. Фрагмент этой структуры показан на рис. 13.2, д.

Еще более сложны, чем хелатообразующие, *макроциклические лиганды*. В макроциклических комплексах донорные атомы располагаются внутри большого почти плоского кольца-цикла, в центре которого находится ион-комплексообразователь. Один из простых макроциклических комплексов — комплекс Ni^{2+} с **тетраэтилететраамином** (рис. 13.3, а). Его дальний аналог — плоский комплекс магния — *хлорофилл* имеет гораздо более сложную структуру (рис. 13.3, б). Синтетические макроциклические полиэфирные лиганды — *краун-эфир*

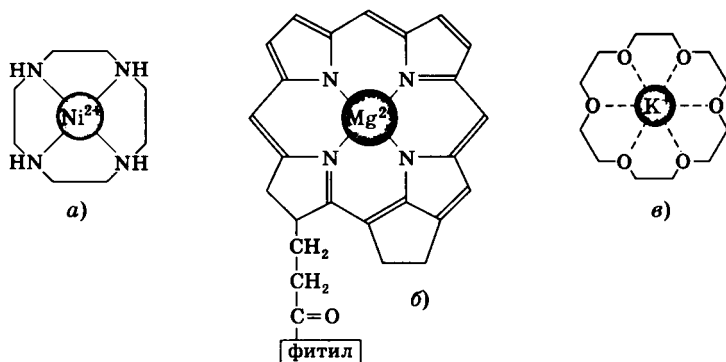


Рис. 13.3. Макроциклические комплексные соединения, образованные: *a* — циклическим тетраэзитетраамином с катионом Ni^{2+} ; *б* — плоским порфириновым каркасом хлорофилла с катионом Mg^{2+} ; *в* — циклическим полиэфиром 18-краун-6 с катионом K^+

(рис. 13.3, *в*) обладают необычным свойством образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов.

И хелатообразующие, и макроциклические лиганды важны тем, что их комплексные соединения обладают высокой устойчивостью в водных растворах.

Еще большую устойчивость нередко проявляют макроциклические лиганды, имеющие в свободном виде структуру «корзины» или «клетки». Эти макроциклы называются *криптандами*. Их комплексы с катионами — *криптаты* (рис. 13.4) — относятся к типу «гость—хозяин». «Хозяин» — это криптанд, «гость» — катион, входящий в полость криптанда и покидающий ее. Такие координационные системы обладают специфической избирательностью по отношению к катионам того же размера, что и полость лиганда-хозяина. Избирательность проявляется в особой прочности комплекса с данным катионом, а сам акт образования комплекса может служить механизмом распознавания катиона биохимической системой.

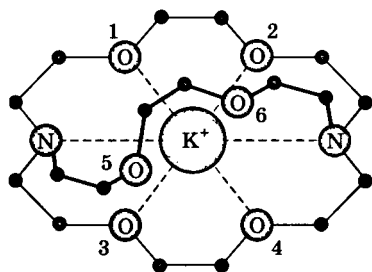
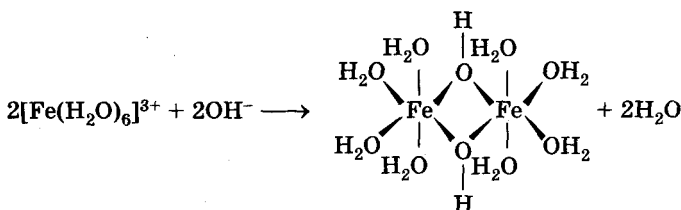


Рис. 13.4. Структура криптата [2.2.2] калия:

в плоскости рисунка расположены два донорных атома азота и катион калия, находящийся в нише криптата; над плоскостью — шесть хелатных циклов с четырьмя донорными атомами кислорода, отмеченными цифрами 1, 2, 3, 4; под плоскостью — три хелатных цикла с двумя донорными атомами кислорода, отмеченными цифрами 5 и 6

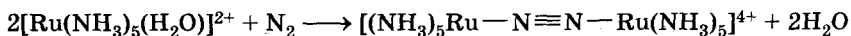
13.4. Многоядерные комплексы

До сих пор рассматривались координационные сферы с единственным центральным атомом. Но многие лиганды обладают способностью входить одновременно в координационные сферы двух центральных атомов. Простейший пример такого комплекса — продукт соединения двух аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



Этот *двухъядерный* комплекс представляет собой сочетание двух октаэдров. Оба катиона Fe^{3+} сохраняют в нем октаэдрические сферы, которые связаны мостиковыми гидроксильными группами. Нетрудно представить, что соединение двухъядерного комплекса с одноядерным даст *трехъядерный* комплекс. Слияние многоядерных комплексов приводит к образованию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таков механизм образования всех студенистых нерастворимых гидроксидов.

Роль мостиков, соединяющих координационные сферы многоядерных комплексов, могут играть самые различные молекулы и атомы. Например, молекула азота при обычных температурах и давлении способна в водных растворах образовывать двухъядерный комплекс:



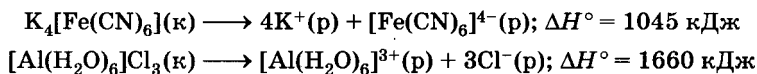
В ферредоксинах, цитохромах, нитрогеназах существуют многоядерные соединения, в которых атомы железа или атомы железа и молибдена связаны через атомы серы.

13.5. Комплексные соединения в водных растворах

Растворение комплексных соединений. Существуют кристаллические, жидкие и газообразные комплексные соединения. При обычных условиях типично кристаллическое состояние. Жидкие и газообразные комплексные соединения встречаются редко. Наличие заряда у координационной сферы и противоположно заряженные внешнесферные ионы придают кристаллическим комплексным соединениям большое сходство

с обычными солями. Как и в солях, внешнесферные ионы и координационные сферы связаны в кристаллах электростатическими силами. Очень важное свойство комплексных соединений — способность растворяться в воде и других растворителях.

При растворении кристаллического комплексного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ представляют собой хорошо растворимые в воде кристаллы. Их растворение сопровождается полным отделением внешнесферных ионов, гидратацией и значительными тепловыми эффектами:



Пентакарбонилжелезо $[Fe(CO)_5]$ — легко летучая жидкость, хорошо растворимая в неполярных растворителях, например в бензоле, и нерастворимая в воде.

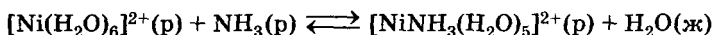
Чаще всего именно в растворах проявляется главное химическое свойство комплексных соединений — способность к разнообразным химическим превращениям с участием и изменением координационной сферы. Именно в растворах происходят каталитические биохимические реакции, ускоряемые активными центрами ферментов, координационными по своей природе. Комплексные соединения в растворах имеют для химии, биохимии, агрохимии и почвоведения гораздо большее значение, чем в кристаллическом состоянии.

Константы устойчивости. Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Лиганды его координационной сферы могут замещаться молекулами воды. И наоборот, при взаимодействии аквакатиона с другими частицами (молекулами или анионами), присутствующими в растворе, может происходить постепенное замещение молекул воды координационной сферы на эти частицы.

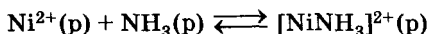
Рассмотрим равновесие обмена лигандов на примере реакции, происходящей при пропускании газообразного аммиака через водный раствор соли никеля. В водном растворе катион Ni^{2+} существует в виде комплексного катиона гексаакваникеля(II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Взаимодействие этого аквакатиона с аммиаком происходит в шесть ступеней, каждая из которых представляет собой обратимую реакцию и характеризуется собственной константой равновесия.

Константы равновесия каждой из ступеней образования комплексного соединения называют частными константами устойчивости.

На первой ступени место одной молекулы воды в координационной сфере занимает молекула аммиака и образуется катион пентаквваамминникеля(II):



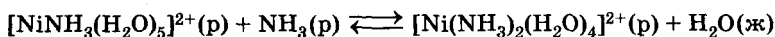
Обычно для простоты записи формулы молекул воды в уравнениях подобных реакций опускают:



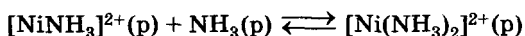
В этом случае комплексный катион называют катионом моноамминникеля(II) и частную константу устойчивости для первой ступени записывают так:

$$K_{1 \text{ уст}} = \frac{[\text{NiNH}_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}.$$

На второй ступени замещения молекул воды в аквакатионе никеля аммиаком образуется катион тетрааквадиамминникеля(II)



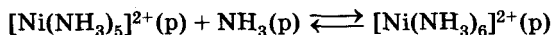
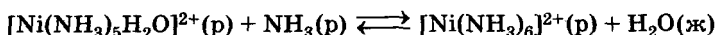
При упрощенной записи комплексный катион называют катионом диамминникеля(II):



Константа устойчивости для второй ступени равна:

$$K_{2 \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NiNH}_3]^{2+}[\text{NH}_3]}.$$

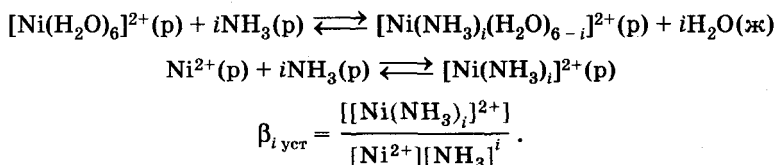
Третья, четвертая и пятая ступени описываются аналогичными уравнениями, поэтому перейдем сразу к последней, шестой ступени:



$$K_{6 \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}[\text{NH}_3]}.$$

Каждая из частных констант устойчивости является мерой для сравнения прочности комплекса с числом лигандов, равным i , с комплексом, имеющим на одну молекулу лиганда меньше ($i - 1$).

Если же сравнивать комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_i(\text{H}_2\text{O})_{6-i}]^{2+}$, во внутренней координационной сфере которого содержится несколько молекул лигандов (i принимает значения от одного до шести) с исходным аквакатионом, то мерой прочности его будет *общая константа устойчивости* $\beta_{i \text{ уст}}$, отвечающая реакции:



Числовые значения общих и частных констант устойчивости взаимосвязаны.

Общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости:

$$\beta_{i \text{ уст}} = K_{1 \text{ уст}} K_{2 \text{ уст}} \dots K_{i \text{ уст}}$$

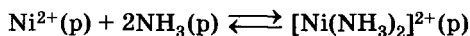
Например, для катиона диамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, который образуется на второй ступени замещения молекул воды в аквакатионе молекулами аммиака, общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости для первой $K_{1 \text{ уст}}$ и второй $K_{2 \text{ уст}}$ ступеней замещения:

$$\begin{aligned} \beta_2 &= K_{1 \text{ уст}} K_{2 \text{ уст}}; \\ \beta_{2 \text{ уст}} &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} \end{aligned}$$

После сокращения равновесной концентрации катиона моноамминникеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ в числителе и знаменателе получаем

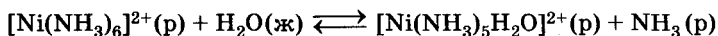
$$\beta_{2 \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2}$$

Таким образом, общая константа устойчивости — это константа равновесия для обратимой реакции образования данного комплексного соединения из аквакатиона:



Константы нестойкости. Последовательность реакций комплексообразования обратна последовательности реакций так называемой диссоциации комплексных соединений, которые в действительности являются реакциями замещения лиган-

дов координационной сферы молекулами воды. Для первой ступени «диссоциации» катиона гексаамминникеля(II)



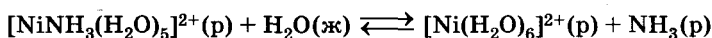
или упрощенно



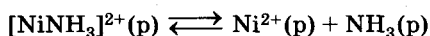
частная константа нестойкости равна

$$K_{6 \text{ нест}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}$$

Для последней, шестой ступени «диссоциации»



или в упрощенной записи



частная константа нестойкости равна

$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

Каждой из ступеней «диссоциации» внутренней координационной сферы отвечает своя частная константа нестойкости $K_{i \text{ нест}}$. Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости $\beta_{i \text{ нест}}$.

Взаимосвязь констант устойчивости и нестойкости. Константы устойчивости и нестойкости — взаимнообратные величины:

$$K_{i \text{ уст}} = 1/K_{i \text{ нест}},$$

$$\beta_{i \text{ уст}} = 1/\beta_{i \text{ нест}}.$$

Для иллюстрации связей между $K_{\text{уст}}$, $K_{\text{нест}}$, $\beta_{\text{уст}}$ и $\beta_{\text{нест}}$ приведена таблица числовых значений этих величин для аммиачных комплексов никеля (табл. 13.3), из которой видно, что частные константы устойчивости не очень велики. Это значит, что лиганд NH_3 замещает в координационной сфере лиганд H_2O не очень эффективно. На рис. 13.5 показано, какую долю от общего содержания никеля в растворе имеет каждый из семи комплексных катионов Ni^{2+} , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Видно, что эти доли сильно зависят от равновесной концентрации свободного аммиака. Каждый из пяти частично замещенных комплексов имеет максимум при определенной концентрации NH_3 . Для широкой

Таблица 13.3. Частные и общие константы устойчивости и нестойкости комплексов катиона Ni^{2+} с аммиаком

i	Комплекс	$K_{i \text{ уст}}$	$\beta_{i \text{ уст}}$	$K_{i \text{ нест}}$	$\beta_{i \text{ нест}}$
1	$[\text{NiNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} (\text{p})$	$6,17 \cdot 10^2$	$6,17 \cdot 10^2$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
2	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} (\text{p})$	$1,74 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} (\text{p})$	$5,38 \cdot 10$	$5,78 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} (\text{p})$	$1,55 \cdot 10$	$8,93 \cdot 10^7$	$6,47 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
5	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+} (\text{p})$	5,59	$5,00 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (\text{p})$	1,08	$5,38 \cdot 10^8$	0,93	$1,86 \cdot 10^{-9}$

области концентраций от 10^{-4} до 1 моль/л характерно сосуществование комплексов с различным числом молекул NH_3 в координационной сфере. Доля аквакатиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приближается к 100% при очень низкой концентрации аммиака в растворе (меньше 10^{-5} моль/л). Наоборот, при очень высокой концентрации аммиака (выше 10 моль/л) к 100% приближается доля катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, что свидетельствует о практически полном замещении молекул воды в аквакатионе молекулами аммиака.

Зависимость констант устойчивости и нестойкости от температуры. Как и любая химическая реакция, комплексообразование в растворах сопровождается уменьшением $\Delta G_{\text{реакции}}$, а ΔG имеет энтальпийный и энтропийный вклады:

$$-RT \ln K_{\text{уст}} = \Delta G_{\text{компл}} = \Delta H_{\text{компл}} - T \Delta S_{\text{компл}}$$

Вклады ΔH и $-T \Delta S$ обычно соизмеримы и невелики, так как реакции комплексообразования в водных растворах — это реакции обмена лигандов (табл. 13.4). Устойчивость комплексов в растворах слабо зависит от температуры.

Соотношения между последовательными константами устойчивости. Из табл. 13.3 и 13.4 видно, что при ступенчатом замещении воды одним и тем же лигандом, например в рядах $[\text{NiNH}_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni(en)}]^{2+}$, $[\text{Ni(en)}_2]^{2+}$, $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$, наблюдается монотонное увеличение общих констант устойчивости, замедляющееся с увеличением числа лигандов, заместивших воду в координационной сфере центрального иона. Нарушение этого общего правила рассматривают обычно как признак перестройки геометрии координационной сферы центрального иона.

Хелатный и макроциклический эффекты. Из табл. 13.4 видно, что бидентатный лиганд этилендиамин (en), входя в координационную сферу катиона Ni^{2+} , образует гораздо более прочные комплексы, чем аммиак NH_3 .

Повышенная устойчивость комплексных соединений с полидентатными лигандами называется хелатным эффектом.

Мерой хелатного эффекта служит разность логарифмов констант устойчивости хелата и комплексного соединения с монодентатными лигандами при условии, что оба лиганда образуют связи с комплексообразователем посредством донорных атомов одного и того же элемента, и при равном числе молекул воды, замещенных лигандами в координационной сфере комплексообразователя. Например, для сравнения прочности комплексных катионов этилендиаминникеля(II) и диаминникеля(II) нужно вычислить разность логарифмов частной константы устойчивости для первой ступени образования комплексного соединения никеля с этилендиамином $K_{1уст} [Nien]^{2+}$ и общей константы устойчивости $\beta_{2уст}$, характеризующей прочность комплексного ка-

Таблица 13.4. Термодинамические характеристики некоторых реакций комплексообразования при 298 К (25 °С)

Реакция комплексообразования	$lg \beta_{уст}$ (298 К)	$lg \beta_{уст}$ (323 К)	ΔH_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^\circ$, кДж ($T = 298$ К)
$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5,03	4,83	-33,5	+4,6
$Ni^{2+} + en \rightleftharpoons [Nien]^{2+}$	7,48	7,25	-37,7	-5,0
$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	7,95	7,08	-66,9	+21,3
$Ni^{2+} + 2en \rightleftharpoons [Ni(en)_2]^{2+}$	13,78	13,33	-76,1	-2,6
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,74	8,13	-102,9	+53,0
$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}$	18,18	17,51	-113,8	+10,0
$Li^+ + ЭДТА \rightleftharpoons [LiЭДТА]^{3-}$	2,79	2,79	+0,4	-16,2
$Mg^{2+} + ЭДТА \rightleftharpoons [MgЭДТА]^{2-}$	8,69	8,76	+12,97	-62,6
$Ni^{2+} + ЭДТА \rightleftharpoons [NiЭДТА]^{2-}$	18,45	18,45	-31,8	-73,5
$Ni^{2+} + ТЭТА^* \rightleftharpoons [NiТЭТА]^{2+}$	22,18	21,41	-130,0	+2,5

* ТЭТА — тетраэтилентетраамин.

тиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, в котором так же, как и в $[\text{Ni(en)}]^{2+}$, существуют две связи Ni—N:

$$\lg K_{1\text{уст}} [\text{Ni(en)}]^{2+} - \lg \beta_{2\text{уст}} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = 7,48 - 5,03 = 2,45.$$

Таким образом, расчет показывает, что в результате образования одного хелатного цикла прочность комплексного соединения возрастает в 282 раза.

Наибольший вклад в хелатный эффект вносит энтропийный фактор, так как вероятность отрыва от комплексообразователя монодентатного лиганда намного выше по сравнению с вероятностью отрыва полидентатного лиганда. Например, если одна из аминогрупп этилендиамина оторвется от комплексообразователя, то вторая аминогруппа, связанная с комплексообразователем, будет препятствовать выходу молекулы $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ из состава комплекса. Вероятность одновременного отрыва обеих аминогрупп мала.

Максимальная устойчивость проявляется в хелатах с пятичленными циклами. Хелатный эффект усиливается в комплексах с полидентатными лигандами, образующими несколько циклов с одним комплексообразователем. Один из самых сильных хелатообразующих лигандов — этилендиаминтетраацетат-ион, который может образовать пять пятичленных циклов (см. рис. 13.2, з). Даже катионы Li^+ и Mg^{2+} дают с ЭДТА довольно прочные комплексы (см. табл. 13.4).

Повышенная устойчивость комплексных соединений с макроциклическими лигандами называется макроциклическим эффектом.

Мерой этого эффекта для комплекса катиона Ni^{2+} с тетраэтилентетраамином $[\text{NiTЭТА}]^{2+}$ служит разность $\lg \beta_{\text{уст}}$ этого комплекса и комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, так как молекула тетраэтилентетраамина содержит четыре донорных атома N и занимает четыре координационных места у центрального иона-комплексообразователя. Эта разность

$$\lg \beta_{\text{уст}} ([\text{Ni TЭТА}]^{2+}) - \lg \beta_{\text{уст}} ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 22,18 - 7,95 = 14,23.$$

Таким образом, комплекс с макроциклическим лигандом в 10^{14} раз прочнее комплекса с аммиаком.

Хелатный и макроциклический эффекты дают возможность получать чрезвычайно прочные комплексные соединения. Рис. 13.5 наглядно показывает, насколько эффективнее хелатообразователь этилендиамин как лиганд по сравнению с NH_3 . Если равновесная концентрация свободного этилендиамина составляет всего 10^{-3} моль/л, то 95% никеля связаны в комплекс $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$, а при такой же концентрации свободного аммиака

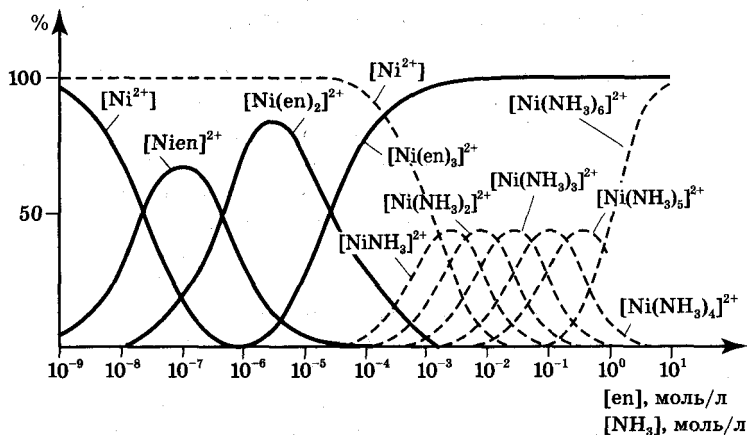


Рис. 13.5. Доля (%) комплексных катионов никеля с различным числом молекул этилендиамина (сплошные линии) и молекул аммиака (пунктирные линии) в координационной сфере в зависимости от концентрации свободных молекул в растворе

более половины общего содержания никеля в растворе присутствует в виде аквакатиона. Для полного же связывания в комплекс катиона Ni^{2+} тетраэтилететраамином достаточна равновесная концентрация этого макроциклического лиганда 10^{-19} моль/л.

Влияние заряда иона-комплексобразователя. Заряд — не единственная характеристика, определяющая способность катиона образовывать комплексы в водных растворах. Важны, кроме заряда, радиус и электронная конфигурация валентных оболочек. Но эти факторы, которые будут рассмотрены в теории координационной связи, меньше влияют на константы устойчивости, чем заряд иона z , с ростом которого при практически одинаковом радиусе катиона прочность комплексных соединений увеличивается:

Центральный ион	Na^+	Ca^{2+}	La^{3+}	Th^{4+}
Ионный радиус (пм)	102	100	104	100
$\lg K_1[\text{MF}]^{z-1}$	—	1,04	3,56	7,65
$\lg K_1[\text{MON}]^{z-1}$	—	1,46	3,90	10,11
$\lg \beta[\text{M Цитрат}]^{z-3}$	0,70	4,68	8,37	13,0
$\lg \beta[\text{MЭДТА}]^{z-4}$	1,79	10,59	15,5	25,3

* Цитрат — анион лимонной кислоты $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$.

13.6. Теория координационной связи

Комплексные соединения очень многочисленны и разнообразны по строению своих координационных сфер, а значит, и по своим химическим и физическим свойствам. Теория координационной связи должна давать ответы на следующие вопросы.

1. Чем определяются координационные числа и геометрические характеристики координационных сфер?

2. Чем определяются энергия и полярность координационных химических связей?

3. Как заряд и электронное строение центральных ионов связаны с термодинамической устойчивостью комплексов в водных растворах?

4. Какие факторы определяют способность координационных сфер к быстрому или медленному обмену лигандов?

5. Чем обусловлена окрашенность многих комплексных соединений?

6. Чем объясняется наличие у комплексов одних и тех же металлов различных магнитных свойств?

Первые два вопроса приложимы к любому химическому соединению, а не только к комплексным соединениям. Ответы на них даются общей теорией химической связи, в частности теорией молекулярных орбиталей, которая в теории комплексных соединений называется *теорией поля лигандов*. Из-за большой сложности эти вопросы выходят за рамки данного учебника. Вместе с тем все вопросы, кроме второго, имеют качественные ответы в рамках наглядных представлений теории кристаллического поля и метода валентных связей.

Метод валентных связей. Согласно методу валентных связей, координационные связи между комплексообразователем и лигандом образуются по донорно-акцепторному механизму, а геометрическая форма координационной сферы определяется типом гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя. Приложение метода валентных связей к объяснению возникновения и структуры комплексных соединений рассмотрим на примере координационной сферы катиона гексаакваалюминия(III) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ион-комплексообразователь Al^{3+} образуется в результате отщепления от атома алюминия двух $3s$ - и одного $3p$ -электрона. В катионе Al^{3+} имеются незаполненные орбитали на $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -подуровнях и он может играть роль акцептора электронных пар: $\text{Al}^0 - 3e^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$

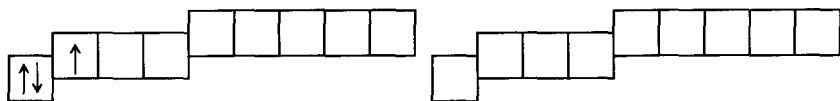

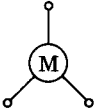
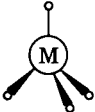

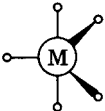
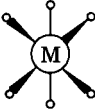
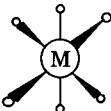


Таблица 13.6. Координационные числа, конфигурации координационных сфер и соответствующие им типы гибридизации

Координационное число	Конфигурация координационной сферы. М — атом или ион-комплексообразователь	Типы гибридизации	Примеры
2	Линейная 	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Плоская треугольная 	sp^2, sd^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Тетраэдрическая 	sp^3, sd^3	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Плоская квадратная 	sp^2d	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	Тригонально-бипирамидальная 	sp^3d	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	Правильная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	Искаженная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{CuЭДТА}]^{2-}$

Молекулы воды имеют несвязывающие электронные пары (см. рис. 11.13, в) и могут играть роль доноров электронных пар. Атом кислорода, содержащий несвязывающие электронные пары, называют *донорным атомом*. При взаимодействии катиона Al^{3+} с молекулами воды происходит гибридизация одной $3s$ -, трех $3p$ - и двух $3d$ -орбиталей. В результате гибридизации в катионе Al^{3+} появляются шесть равных по энергии и одинаковых по форме sp^3d^2 -гибридных орбиталей, которые

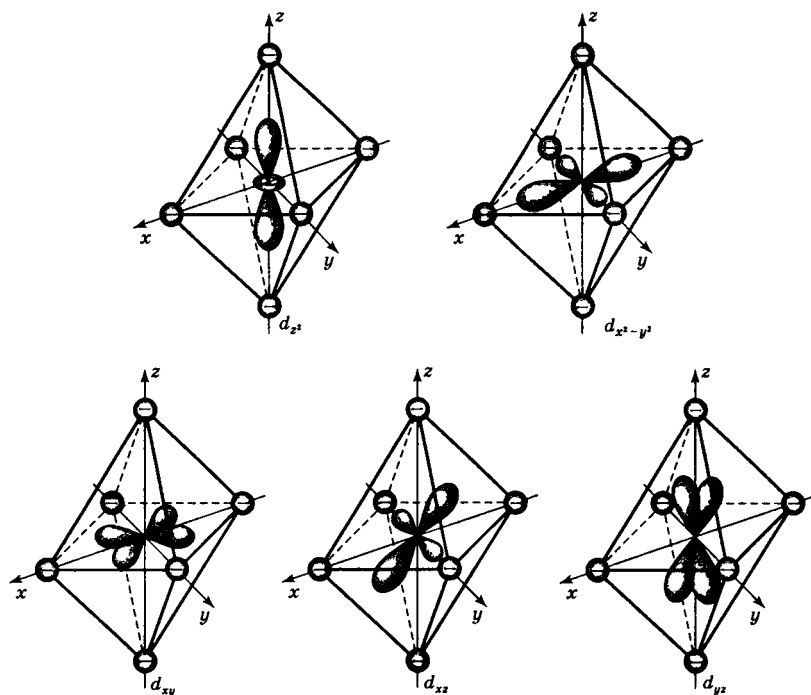


Рис. 13.6. Орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} в октаэдрическом поле лигандов

перекрываются с орбиталями шести молекул-лигандов. В результате обобществления электронных пар молекул воды образуются шесть σ -связей Al—O. Координационная сфера $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет форму октаэдра (см рис. 13.1), которая обусловлена взаимной ориентацией в пространстве шести sp^3d^2 -гибридных орбиталей, занятых шестью электронными парами донорно-акцепторных связей Al—O.

Распространяя теорию валентных связей на другие конфигурации координационных сфер, можно получить удовлетворительное соответствие геометрий координационных сфер и типов гибридизации, которые могут проявлять p - и d -металлы при образовании донорно-акцепторных σ -связей (табл. 13.6).

Теория валентных связей не объясняет существование искаженных октаэдрических сфер. Этой теории присущи и другие недостатки, а именно, она не отвечает на вопросы, поставленные в начале данного раздела, начиная со второго.

Теория кристаллического поля. С точки зрения метода валентных связей координационные связи имеют ковалентную

природу. Теория кристаллического поля исходит из предположения о чисто ионной природе связи между комплексообразователем и лигандами.

Рассмотрим для конкретности характер электростатического воздействия лигандов на электроны d -орбиталей в самой распространенной октаэдрической координационной сфере (рис. 13.6). Как видно из рисунка, электроны орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо к лигандам и должны сильнее отталкиваться от электронных пар лигандов, чем электроны орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} слабее отталкиваются лигандами, так как они расположены в пространстве между лигандами. В целом появление лигандов вызывает увеличение энергии d -подуровня с E_1 до E_2 из-за отталкивания между лигандами и d -электронами центрального катиона и одновременно вызывает расщепление d -подуровня на два подуровня: e_g -подуровень с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и t_{2g} -подуровень с тремя более выгодными энергетически d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями (рис. 13.7).

Между подуровнями e_g и t_{2g} в результате расщепления возникает разность энергий, называемая энергией расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$. Это понятие чрезвычайно важно для понимания свойств комплексов d -элементов. Величина энергии расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$ колеблется в значительных пределах и определяется зарядом и другими характеристиками центрального иона и природой лиганда. Порядок уменьшения энергии расщепления в зависимости от природы лиганда образует *спектрохимический ряд ли-*

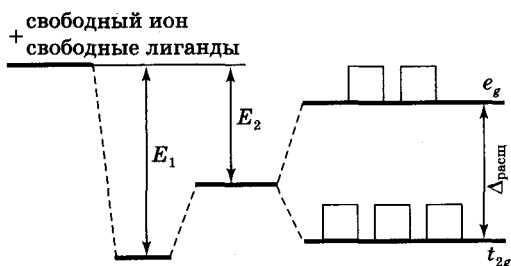


Рис. 13.7. Энергетическая диаграмма взаимодействия иона-комплексообразователя с лигандами, лигандов с d -электронами и расщепления d -подуровня:

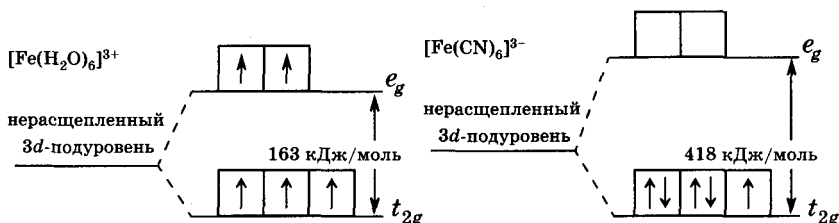
E_1 — энергия притяжения лигандов к иону-комплексообразователю без учета взаимодействия с d -электронами; E_2 — энергия притяжения лигандов с учетом их взаимодействия с d -электронами

гандов: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{Этилендиамин (en)} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{RCOO}^- > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Числовые значения энергии расщепления у катионов $3d$ -металлов колеблются от 420 кДж/моль для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до 30 кДж/моль для $[\text{CoI}_4]^{2-}$. Они приблизительно пропорциональны энергиям связей центральный ион — лиганд и проявляются во многих свойствах комплексов, в том числе в спектрах. Важнейшим проявлением $\Delta_{\text{расщ}}$ является энергетическая стабилизация комплексов, их термодинамическое упрочнение. Оно определяется положением лиганда в спектрохимическом ряду, числом электронов на d -подуровне у иона-комплексобразователя и энергией спаривания электронов P , т. е. энергией их взаимного отталкивания, если два электрона оказываются на одной орбитали (см. гл. 9, правило Хунда).

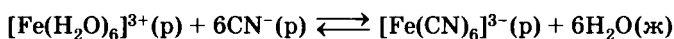
Энергия стабилизации в теории кристаллического поля зависит от числовых значений энергии спаривания электронов P и энергии расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$. Если $P < \Delta_{\text{расщ}}$, то нижний t_{2g} -подуровень становится энергетически выгодным, и орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} заполняются d -электронами полностью. Если же $P > \Delta_{\text{расщ}}$, то действует правило Хунда и нижний t_{2g} -подуровень заполняется сначала тремя электронами и только шестой, седьмой и восьмой электроны попадают на него после заполнения четвертым и пятым электронами e_g -подуровня.

Эта картина наглядно проявляется у катиона Fe^{3+} , имеющего пять электронов на d -подуровне (d^5 -конфигурацию). У этого катиона энергия спаривания электронов P равна ~360 кДж/моль, а $\Delta_{\text{расщ}}$ для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ составляет соответственно 163 и 418 кДж/моль. Поэтому t_{2g} - и e_g -подуровни в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ заполняются по правилу Хунда, а в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — в соответствии с общим принципом минимума энергии:



Как видно из приведенных электронно-структурных схем, комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет высокий спин, обусловленный

пятью неспаренными электронами, а спин комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ — низкий, так как у него неспарен единственный электрон. Если учесть, что верхний e_g -подуровень в октаэдрических комплексах лежит выше нерасщепленного $3d$ -подуровня примерно на $0,6\Delta_{\text{расщ}}$, а нижний t_{2g} — ниже примерно на $0,4\Delta_{\text{расщ}}$, то оказывается, что в аквакатионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия стабилизации равна нулю, так как сумма $2 \cdot 0,6\Delta_{\text{расщ}} - 3 \cdot 0,4\Delta_{\text{расщ}} = 0$. Напротив, у гексацианоферрат(III)-иона энергия стабилизации весьма велика. С учетом выигрыша от попадания пяти электронов на подуровень t_{2g} и потерь в результате образования двух электронных пар она равна $5 \cdot 0,4 \cdot 418 - 2 \cdot 360 = 836 - 720 = 116$ кДж/моль. Эта энергия вносит значительный вклад в константу устойчивости $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:



$$\beta_6 \text{ уст} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = 1,26 \cdot 10^{-37};$$

$$\Delta G_{298} = -210,6 \text{ кДж.}$$

Сравним теперь $\Delta_{\text{расщ}}$ рассматриваемых комплексов, чтобы объяснить цвет кристаллических солей и водных растворов. Если вещество поглощает какую-то часть видимого света, то оставшая часть отраженного или пропущенного спектра образует так называемый дополнительный цвет, создающий окраску вещества в кристаллическом состоянии или в растворе. На рис. 13.8 показано, как связаны поглощаемые и дополнительные цвета.

У аквакатиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ числовому значению $\Delta_{\text{расщ}} = 163$ кДж/моль соответствует граница видимого красного излучения, поэтому водные растворы солей Fe^{3+} практически бесцветны. Гексацианоферрат(III)-ион имеет $\Delta_{\text{расщ}} = 418$ кДж/моль,



Рис. 13.8. Диаграмма соотношений между цветом поглощаемой части спектра, цветом отраженной части спектра (дополнительным цветом), длинами волн и энергией 1 моль квантов света

что соответствует поглощению в сине-фиолетовой части спектра и отражению в желто-оранжевый. Растворы, содержащие гексацианоферрат(III)-ионы окрашены в желтый цвет с оранжевым оттенком.

Наконец, из теории кристаллического поля вытекают кинетические следствия. Значения $\Delta_{\text{расщ}}$ катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ не велики, что отражает не очень большую энергию связи $\text{Fe}^{3+} - \text{OH}_2$. У $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ энергия расщепления гораздо больше, что свидетельствует о том, что энергия связи $\text{Fe}^{3+} - \text{CN}$ больше и, следовательно, для отщепления CN^- нужна большая энергия активации. Из экспериментальных же данных известно, что молекулы H_2O в координационной сфере $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют среднее время жизни около 10^{-2} с, а комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чрезвычайно медленно отщепляет лиганды CN^- . Соответственно комплексы типа $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, способные к быстрому обмену лигандов, называют *лабильными*, т. е. изменчивыми, подвижными, а комплексы типа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — *инертными*, т. е. бездеятельными.

Теорию кристаллического поля продуктивно используют для объяснения энергий стабилизации, магнитных свойств, окраски комплексов и скорости обмена лигандов. При этом исходят из экспериментальных данных о строении координационных сфер и их энергетике, почти не предсказывая их. Иными словами, первые два вопроса, поставленные в начале этого раздела, оставляют без ответов. Наиболее полное объяснение строения и свойств комплексных соединений дает теория поля лигандов.

13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяйстве

Строение и свойства комплексов, которые обеспечивают работоспособность биоактивных соединений, изучаются новым направлением химии — *бионеорганической химией*. За последние два-три десятилетия исследовано очень много ферментов, соединений типа хлорофилла и гемоглобина, различных комплексов, осуществляющих в клетке перенос электронов, протонов, фосфатных и других групп. Установлено, что при очень небольших содержаниях лабильные соединения металлов исключительно важны для жизнедеятельности клетки, растительных и животных организмов, в частности для передачи наследственной информации и деятельности нервной системы.

Одновременно развивается направление, ставящее своей целью изучение роли комплексов в минеральном питании растений. Доказано, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов происходят с участием комплексообразования.

Каждый из этих вопросов сложен и требует еще многочисленных и длительных исследований. В учебнике будут коротко рассмотрены наиболее важные процессы образования биологически активных комплексов при изучении химии элементов.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ является кишечным инсектицидом для борьбы с грызущими насекомыми. Укажите в составе этого комплексного соединения внутреннюю координационную сферу, ион-комплексообразователь, лиганды, ионы внешней сферы. Каково координационное число комплексообразователя в этом соединении? Вычислите заряд внутренней координационной сферы. Назовите это комплексное соединение по номенклатуре ИЮПАК. Выполните те же задания по отношению к следующим комплексным соединениям: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.
2. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{ox})_2]$, $\text{Na}_2[\text{PbЭДТА}]$. Определите в них заряды ионов-комплексообразователей и их координационные числа.
3. Напишите уравнения реакций для третьей, четвертой и пятой ступеней замещения молекул воды молекулами аммиака в составе аквакатиона никеля и обратных им реакций «диссоциации» аммиачных комплексов. Составьте выражения соответствующих констант устойчивости и нестойкости.
4. Пользуясь рис. 13.5, определите, в виде какого комплекса находится в растворе большая часть никеля при следующих концентрациях аммиака: 10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-2} моль/л.
5. Пользуясь табл. 13.6, определите конфигурации координационных сфер и типы гибридизации комплексообразователей в следующих комплексных соединениях: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}[\text{CuCl}_2]$.
6. На основании метода валентных связей объясните, почему молекула NH_3 может быть лигандом, а катион NH_4^+ — нет.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 14

ВОДОРОД

Своеобразие строения атома водорода, физических и химических свойств этого элемента.

Бинарные соединения водорода с электроотрицательными элементами, их поведение в водных растворах. Гидратация протона.

Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, их солеобразный характер. Гидрид-ион как восстановитель и лиганд.



Водородная связь, ее значение в природе.

Вода, геометрия и свойства ее молекулы. Структура льда и жидкой воды. Химические свойства воды. Вода как растворитель и лиганд.

Значение водорода как наиболее распространенного элемента Вселенной. Водородсодержащие органические соединения как основные компоненты живого вещества. Роль воды как средообразующего вещества клетки. Вода в сельском хозяйстве. Экологические аспекты водопользования.

14.1. Важнейшие свойства водорода

Водород — важнейший биогенный элемент, его физические и химические свойства уникальны. Особую роль в формировании климата Земли, в разрушении первичных минералов и возникновении вторичных, в миграции биогенных элементов, в обмене веществ у растений и животных играет самое распространенное соединение водорода — вода. Поэтому водороду и его соединениям посвящена отдельная глава.

Водород в природе. Водород — самый распространенный элемент Вселенной. Масса многих космических объектов (газо-

вых облаков, звезд, в том числе Солнца) больше чем наполовину состоит из водорода.

Распространенность же водорода на Земле, включая атмосферу, гидросферу и литосферу, составляет только 0,88% (по массе). Но атомная масса водорода очень мала, и это кажущееся небольшим содержание означает, что из каждых 100 атомов на Земле 17 являются атомами водорода.

В свободном состоянии вблизи поверхности Земли водород встречается крайне редко. В смеси с другими газами он выделяется при извержении вулканов, в небольших количествах присутствует в продуктах разложения органических остатков и в виде включений в калийных рудах.

Большая часть водорода в обычных условиях находится в виде соединений: это свободная вода, кристаллизационная вода минералов, метан и углеводороды нефти, разнообразные гидроксиды, образующие многие минералы, органические вещества биомассы растений и животных, органическое вещество почвы.

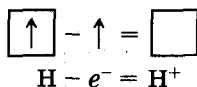
Своеобразие химических свойств водорода. В основном, невозбужденном, состоянии электронная конфигурация атома водорода изображается электронно-структурной формулой:



1s

Ядром атома водорода является субатомная частица — протон, а электронная оболочка образована одним-единственным электроном. Между ядром и валентным электроном нет ослабляющих их взаимодействие (экранирующих) электронных оболочек, радиус атома H невелик, поэтому для отрыва электрона от атома водорода нужна значительная затрата энергии. Энергия ионизации водорода равна 1310 кДж/моль. Она намного больше первых энергий ионизации атомов щелочных металлов (для лития 529 кДж/моль) и близка к первым энергиям ионизации атомов галогенов (для фтора 1682 кДж/моль, для хлора 1255 кДж/моль).

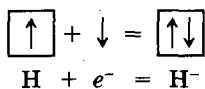
Теряя электрон, атом водорода превращается в катион водорода H^+ , который имеет вакантную 1s-орбиталь:



Катион водорода представляет собой не что иное, как субатомную частицу — протон. Малые размеры протона и его сильное электростатическое поле являются причинами того, что катион H^+ очень активно взаимодействует с электронными облака-

ми окружающих его атомов. Поэтому в веществе катион H^+ в свободном виде не существует, он всегда связан с другими атомами или молекулами.

Для достройки наружного электронного слоя до конфигурации благородного газа гелия ($1s^2$) атому водорода не хватает одного электрона. При присоединении этого электрона образуется отрицательно заряженный гидрид-ион H^- :



Выделяющаяся при этом энергия сродства к электрону не слишком велика (67,4 кДж/моль).

Таким образом, энергия ионизации атома H велика, а сродство к электрону мало. Поэтому электроотрицательность водорода имеет значение 2,2, среднее между электроотрицательностями галогенов и щелочных металлов (см. табл. 10.2). Сочетание этих свойств атома водорода порождает особенности его связей и химического поведения его соединений.

Для водорода наиболее характерны ковалентные соединения с обобществленной электронной парой и σ -связью. Преимущественно ковалентные σ -связи водород образует со всеми p -элементами, в том числе с важнейшими биогенными элементами. Эти связи характеризуются значительной прочностью и заметной полярностью, которая может быть различной по значению и даже знаку в зависимости от электроотрицательности элемента, образующего связь с водородом:

Связь	H—H	C—H	N—H	O—H	F—H	Si—H	P—H	S—H	Cl—H
Энергия связи, кДж/моль	436	413	391	463	563	323	322	339	432
Заряд атома H	0	+0,065	+0,15	+0,33	+0,42	-0,01	+0,05	+0,10	+0,18

В целом можно сказать, что водород образует связи следующих типов: почти неполярные ковалентные (Si—H, C—H, P—H), полярные с положительным зарядом атома водорода (F—H, O—H, N—H), ионные с участием аниона H^- , водородные связи, мостиковые трехцентровые связи (например, в B_2H_6 , см. рис. 11.20).

Изотопы водорода. В природе наряду с описанным уже атомом H , ядро которого представляет собой протон, встречаются

Таблица 14.1. Природные изотопы водорода

Изотоп	Число протонов в ядре	Число нейтронов в ядре	Атомная масса, а. е. м.	Содержание в природной смеси, %
Протий ^1H	1	0	1,007826	99,9844
Дейтерий ^2H или D	1	1	2,014083	0,0156
Тритий ^3H или T	1	2	3,016026	10^{-15}

стабильный изотоп ^2H и радиоактивный изотоп ^3H (табл. 14.1). В атомном ядре изотопа ^2H наряду с протоном имеется еще одна субатомная частица — нейтрон. Масса ядра этого изотопа водорода в два раза больше массы ядра обычного атома водорода. Такой большой разницы в массах ядер изотопов нет больше ни у одного элемента периодической системы. Учитывая такую значительную разницу в атомных массах, изотопам водорода присвоили собственные наименования и химические символы: легкий изотоп ^1H называется **протий**, в два раза более тяжелый ^2H — **дейтерий**, его химический символ D. Радиоактивный изотоп водорода ^3H — **тритий**, его химический символ T.

Изотопы водорода образуют двухатомные молекулы: H_2 , HD, D_2 , DT, HT и T_2 . Вещества, состоящие из молекул изотопов водорода, в нормальных условиях практически не отличаются от обычного водорода по химическим свойствам, но имеют несколько иные физические и химические свойства при низких температурах. Например, температуры кипения имеют для них следующие значения:

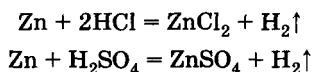
Молекулы	H_2	HD	HT	D_2	DT	T_2
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	20,39	22,14	22,92	23,67	24,38	25,04

Важнейшие соединения дейтерия — это тяжелая вода D_2O и дейтерид лития ^6LiD . Тяжелая вода применяется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Дейтерид лития — основной компонент заряда водородных бомб. Дейтерий и тритий используют в качестве меченых атомов в научных исследованиях в химии, биологии, физиологии растений и животных, агрохимии и медицине.

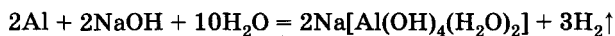
14.2. Молекулярный водород

Водород — бесцветный газ без вкуса и запаха. Ввиду малой молекулярной массы это самый легкий, самый подвижный и самый теплопроводный из газов. Вследствие полной насыщенности связи Н—Н взаимодействие между молекулами H_2 осуществляется только за счет слабых дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. По этой причине водород имеет очень низкие температуры кипения: $-253\text{ }^\circ\text{C}$ (20 К) и плавления $-259\text{ }^\circ\text{C}$ (14 К).

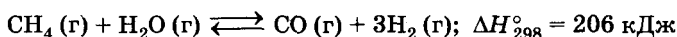
Получение. В лабораторных условиях молекулярный водород чаще всего получают растворением металлического цинка в хлороводородной или разбавленной серной кислоте:



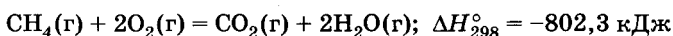
Иногда для этого используют взаимодействие алюминия с гидроксидом натрия или другими сильными основаниями:



В промышленности водород в больших количествах получают из природного газа, состоящего в основном из метана. При взаимодействии CH_4 с водяным паром при высокой температуре ($\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора идет реакция

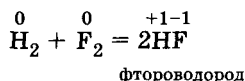


Необходимую для протекания этой реакции теплоту можно получить в результате сжигания части метана:



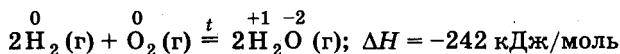
Чистый водород получают электролизом водного раствора гидроксида калия. При этом на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород.

Химические свойства. Молекула водорода довольно прочна (энергия разрыва связи Н—Н равна 436 кДж/моль). Этим объясняется небольшая реакционная способность молекулярного водорода. При обычных условиях он самопроизвольно взаимодействует только с фтором:



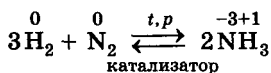
Реакции с другими неметаллами происходят либо при повышенных температурах, либо в присутствии катализаторов, либо при активировании реакционной смеси излучением. Например, при нагревании водород реагирует с хлором, бромом и иодом,

образуя соответственно хлороводород HCl, бромоводород HBr и иодоводород HI. Протекающая обратимо реакция синтеза иодоводорода подробно рассмотрена в гл. 3 и 4. При высоких температурах водород взаимодействует также с кислородом, серой, селеном и теллуrom с образованием соответственно воды H₂O, сероводорода H₂S, селеноводорода H₂Se и теллуrowодорода H₂Te. Реакция с кислородом протекает практически необратимо с выделением большого количества теплоты:



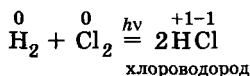
Газовая смесь, состоящая из двух объемов водорода и одного объема кислорода, взрывается при поджигании, поэтому ее называют *гремучим газом*. Безопасное сжигание водорода в кислороде, осуществляемое в сварочных горелках, используют для газовой сварки металлов. При 1200 °С начинается взаимодействие водорода с углеродом (графит), в результате которого образуется смесь углеводородов.

В присутствии катализатора при высоких температуре и давлении водород взаимодействует с азотом с образованием аммиака:



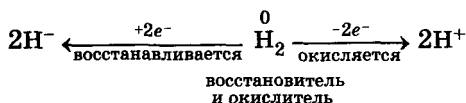
Эта реакция играет огромную роль в производстве азотных удобрений.

При слабом освещении водород даже без нагревания при комнатной температуре реагирует с хлором:



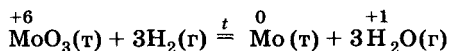
В темноте при комнатной температуре эта реакция не происходит, при сильном освещении она протекает мгновенно и сопровождается взрывом.

Молекулярный водород может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:



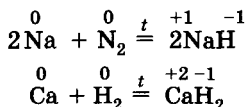
однако преобладают у него свойства восстановителя. Водород служит восстановителем, в частности, в приведенных выше четырех реакциях с более электроотрицательными, чем водород, элементами. Он восстанавливает также многие металлы из их оксидов и галогенидов. В промышленности восстановлением из

оксидов получают такие ценные металлы, как молибден Mo и вольфрам W:



В образующихся в результате этих реакций соединениях водород имеет степень окисления +1. Однако следует помнить, что все эти соединения ковалентные и эффективный заряд водорода в них намного меньше единицы.

Окислительные свойства водород проявляет только в реакциях с электроположительными металлами, в результате которых образуются ионные гидриды:



14.3. Бинарные соединения

Типы соединений водорода. В табл. 14.2 приведены химические формулы бинарных соединений* водорода с элементами А-подгрупп периодической системы. Если воспользоваться числовыми значениями электроотрицательностей (см. табл. 10.2), то можно заметить, что известные соединения водорода как с более электроотрицательными, чем водород, так и с менее электроотрицательными элементами. Соединения водорода с металлами и менее электроотрицательными, чем водород, металлами называют *гидридами*.

Учитывая сходства в физических и химических свойствах, соединения водорода с элементами А-подгрупп можно разделить на три типа:

1) кристаллические ионные гидриды с ионными связями между гидрид-ионами H^- и катионами щелочных и щелочно-земельных металлов;

2) газообразные и жидкие молекулярные соединения с ковалентными связями между атомами водорода и элементов подгрупп IVA—VIIA, а также бора;

3) твердые высокомолекулярные гидриды, занимающие по свойствам и типу химической связи промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями водорода.

Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также соединения с водородом наиболее электроотрицательных эле-

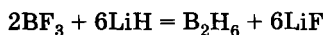
* Соединения, состоящие из атомов двух элементов, вне зависимости от числа каждого из них называются бинарными.

Таблица 14.2. Соединения водорода с элементами А-подгрупп и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
LiH -68,5	(BeH₂)_n +115,7	B₂H₆ +89,6	CH ₄ -50,8	NH ₃ -16,7	H ₂ O -237,2	HF -272,8
NaH -38,0	(MgH₂)_n -36,7	(AlH₃)_n +46,4	SiH ₄ +57,2	PH ₃ +13,4	H ₂ S -33,8	HCl -94,8
KH -34,0	CaH ₂ -149,8	Ga₂H₆ > 0	GeH₄ +113,2	AsH₃ +68,9	H ₂ Se +19,7	HBr -51,2
RbH -33,9	SrH ₂ -141,2	InH +189,6	SnH ₄ +188	SbH ₃ +147,6	H ₂ Te +85,2	HI +1,8
CsH -30,5	BaH ₂ -130	TlH +180,2	PbH₄ +267,8 (ΔH°)	BiH₃ > 0	PoH₂ > 0	
Ионные гидриды		Молекулярные соединения				

Примечание. Полужирным шрифтом выделены термодинамически неустойчивые соединения водорода, которые нельзя получить синтезом из простых веществ. Штриховкой обозначены высокомолекулярные гидриды.

ментов можно синтезировать непосредственно из простых веществ. Как видно из табл. 14.2, для всех этих веществ энергии Гиббса образования $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ отрицательны. Соединения, формулы которых выделены полужирным шрифтом, получают косвенным путем, например, простейший из гидридов бора — диборан — можно получить при взаимодействии фторида бора с гидридом лития в неводной среде:

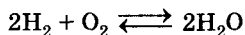


Большинство бинарных соединений водорода не обладает высокой температурной устойчивостью и разлагается при нагревании. Самые термически устойчивые соединения водорода — это HF, H₂O и HCl, так как именно связи H—F, H—O и H—Cl отличаются наибольшей прочностью.

С ростом температуры значения изменения энтропии ΔS для всех реакций образования гидридов становятся отрицательными и в соответствии с формулой

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

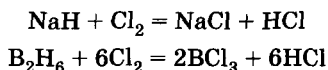
энтропийный вклад вызывает увеличение ΔG образования всех соединений водорода. В результате константа равновесия реакции



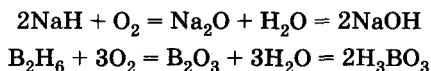
с повышением температуры уменьшается, т. е. равновесие смещается влево. При 1700°C и атмосферном давлении доля молекул воды, распавшихся на H_2 и O_2 , приближается к $0,01\%$. Все остальные бинарные соединения водорода разлагаются при гораздо более низких температурах.

Можно выделить следующие общие химические свойства бинарных соединений водорода.

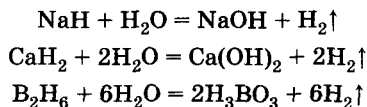
Все бинарные соединения водорода с элементами подгрупп IA—VIA реагируют с галогенами:



и (за исключением воды) с кислородом:

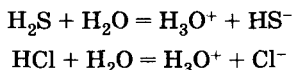


Соединения водорода с элементами подгрупп IA—IIIA взаимодействуют с водой с выделением газообразного водорода:



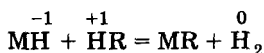
Водородные соединения элементов подгруппы VA (за исключением аммиака NH_3) с водой не реагируют. Раствор аммиака в воде проявляет свойства слабого основания.

Соединения водорода с элементами подгрупп VIA и VIIA диссоциируют в водных растворах с образованием катиона оксония H_3O^+ , т. е. проявляют свойства кислот:

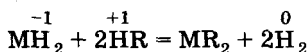


Ионные и высокомолекулярные твердые гидриды. При нагревании щелочных и щелочно-земельных металлов в атмосфере водорода образуются бесцветные кристаллические ионные гидриды. При этом атом водорода приобретает электрон и превращается в гидрид-ион H^- , подобный галогенид-ионам (F^- , Cl^-). Он имеет радиус 208 пм, близкий к радиусу фторид-иона, который равен 206 пм. Кристаллические решетки гидридов аналогичны по структуре кристаллическим решеткам галогенидов.

Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов — сильные восстановители. Они обладают высокой реакционной способностью по отношению к соединениям, способным отщеплять протон. При взаимодействии с такими веществами происходят реакции компропорционирования:

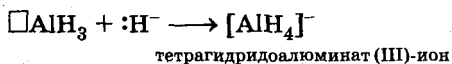


или



где MH — гидрид щелочного металла; MH₂ — гидрид щелочно-земельного металла; R = OH, SH, F, Cl и т. д.

Гидрид-ион имеет неподеленную электронную пару и может проявлять донорные свойства при образовании комплексных соединений. Подобно галогенид-ионам, он присоединяется к молекулам, имеющим вакантные орбитали и образует комплексные анионы, например:



Высокомолекулярные гидриды (BeH₂)_n, (MgH₂)_n и (AlH₃)_n рассматриваются в гл. 16 и 17.

Ковалентные молекулярные соединения водорода. За исключением воды и гидрида полония PoH₂ все соединения с водородом элементов подгрупп IVA—VIIA, формулы которых приведены в табл. 14.2, при обычных условиях находятся в газообразном состоянии. Вода и PoH₂ — жидкости. При образовании ковалентных связей с водородом в атомах этих элементов происходит дестраивание наружных электронных слоев до устойчивой конфигурации s²p⁶. В молекулах метана CH₄, гидрида кремния (силана) SiH₄, гидрида германия (германа) GeH₄ и гидрида олова (станнана) SnH₄ связывающие орбитали центральных атомов находятся в состоянии sp³-гибридизации, а сами молекулы имеют тетраэдрическую форму. Этот же тип гибридизации проявляется в молекулах аммиака NH₃ и воды H₂O. Однако из-за наличия несвязывающих электронных пар молекула NH₃ имеет форму тригональной пирамиды, а молекула H₂O — угловую форму. Орбитали атомов элементов подгрупп VA—VIIA, относящихся к третьему и последующим периодам, в молекулах водородных соединений не гибридизованы (см. рис. 11.8).

Наряду с соединениями водорода, формулы которых приведены в табл. 14.2, у бора, углерода, кремния, германия, азота, фосфора, мышьяка, кислорода и серы имеются более сложные соединения с водородом.

14.4. Водородная связь

Водородная связь — это особый вид связи, свойственный только водороду. Она возникает в тех случаях, когда водород связан с наиболее электроотрицательными элементами, прежде всего с фтором, кислородом и азотом. Рассмотрим образование водородной связи на примере фтороводорода. Атом водорода имеет единственный электрон, благодаря которому он может образовывать с атомами электроотрицательных элементов только одну ковалентную связь. При образовании молекулы фтороводорода возникает связь $\text{H}-\text{F}$, осуществляемая общей электронной парой, которая смещена к атому более электроотрицательного элемента — фтора, что видно из профиля (рис. 14.1, а) и контурной диаграммы (рис. 14.1, б) электронной плотности. В результате такого распределения электронной плотности молекула фтороводорода представляет из себя диполь, положительный полюс которого — это

атом водорода: $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{F}}$. Из-за того что связывающая электронная пара смещается к атому фтора, ядро атома водорода частично обнажается и частично освобождается $1s$ -орбиталь этого атома. У любого другого атома положительный заряд ядра даже после удаления валентных электронов экранируется внутренними электронными оболочками, которые обеспечивают отталкивание от электронных оболочек других молекул. У водорода же таких оболочек нет, а ядро представляет собой чрезвычайно малую положительно заряженную субатомную частицу — протон. Напряженность электрического поля вблизи частично оголенного

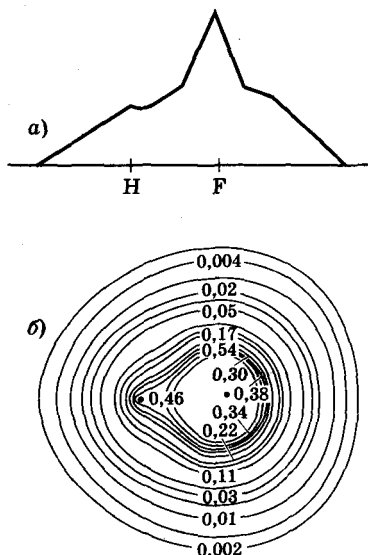
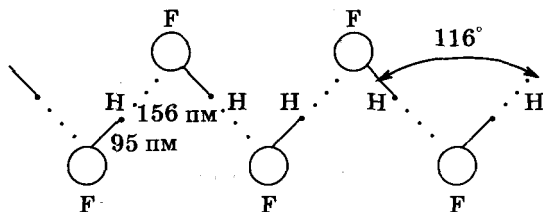


Рис. 14.1. Профиль (а) и контурная диаграмма (б) электронной плотности в молекуле фтороводорода

протона настолько велика, что он может очень интенсивно притягивать к себе отрицательный полюс соседней полярной молекулы. Поскольку этот отрицательный полюс не что иное, как атом фтора, имеющий три несвязывающих электронных пары, а $1s$ -орбиталь атома водорода частично вакантна, то между атомом водорода одной молекулы и атомом фтора другой, соседней молекулы, возникает донорно-акцепторное взаимодействие. В результате такого взаимодействия возникает дополнительная, вторая, связь с участием атома водорода. Это и есть *водородная связь*. Ее обычно обозначают точками: $F-H \cdots F$. Образующаяся за счет водородной связи система из трех атомов, как правило, линейна.

Водородная связь отличается от ковалентной по энергии и длине. Она более длинная и менее прочная, чем ковалентная. Так, в твердом фтороводороде длина ковалентной связи $F-H$ равна 95 пм, в то время как водородная связь $H \cdots F$ имеет длину 156 пм. Благодаря водородным связям между молекулами HF кристаллы твердого фтороводорода состоят из бесконечных плоских зигзагообразных цепей.

Водородные связи между молекулами HF частично сохраняются и в жидком и даже в газообразном фтороводороде.



Водородные связи образуют также молекулы, в которых имеются связи $O-H$ (например, вода, хлорная кислота $HClO_4$, азотная кислота HNO_3 , карбоновые кислоты, фенолы, спирты) и $N-H$ (например, аммиак, тиоциановая кислота $HNCS$, органические амиды и амины).

Вещества, молекулы которых соединены водородными связями, отличаются по своим свойствам от веществ, аналогичных им по строению молекул, но не образующих водородные связи. Температуры плавления и кипения соединений с водородом элементов подгруппы IVA , в которых нет водородных связей, плавно понижаются с уменьшением номера периода (рис. 14.2). У соединений с водородом элементов подгрупп $VA-VIIA$ наблюдается нарушение этой зависимости. Три вещества, молеку-

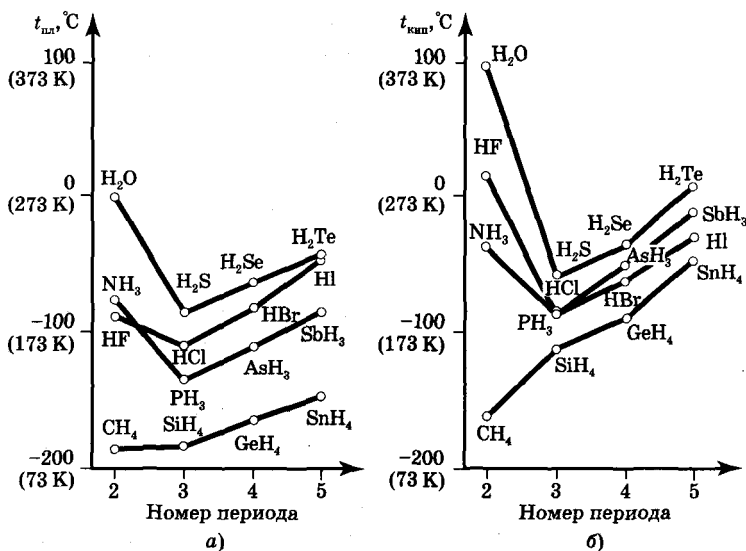


Рис. 14.2. Температуры плавления (а) и кипения (б) бинарных соединений элементов подгрупп IV—VIIA с водородом

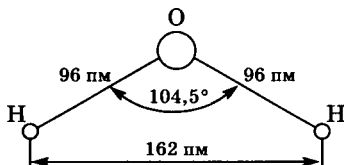
лы которых соединены водородными связями (аммиак NH_3 , вода H_2O и фтороводород HF), имеют гораздо более высокие температуры кипения и плавления, чем их аналоги. Кроме того, у этих веществ более широкие температурные интервалы существования в жидком состоянии, более высокие теплоты плавления и испарения.

Водородная связь может возникать не только между молекулами (*межмолекулярная водородная связь*), как это имеет место во всех рассмотренных выше примерах, но и между атомами одной и той же молекулы (*внутримолекулярная водородная связь*). Например, благодаря внутримолекулярным водородным связям между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода карбонильных групп возникают спиральные полипептидные цепи, образующие молекулы белков.

Огромную роль водородные связи играют в процессах репликация и биосинтеза белка. Две нити двойной спирали ДНК удерживаются вместе водородными связями. В процессе репликации эти связи разрываются. При транскрипции синтез РНК с использованием ДНК в качестве матрицы происходит также благодаря возникновению водородных связей. Оба процесса возможны потому, что водородные связи легко образуются и легко разрываются.

14.5. Вода

Молекула воды. Изолированная молекула воды в парах имеет угловую конфигурацию:



В вершине угла находится ядро атома кислорода, на равных расстояниях от него симметрично располагаются ядра двух атомов водорода. Валентный угол НОН равен $104,5^\circ$. Он существенно больше угла между негибридизованными p -орбиталями (90°) и в то же время мало отличается от $109,5^\circ$, т. е. угла между sp^3 -гибридными орбиталями. Это свидетельствует об sp^3 -гибридизации электронных орбиталей атома кислорода в молекуле воды. Небольшое отличие валентного угла НОН от значения, типичного для sp^3 -гибридизации, объясняется влиянием двух несвязывающих электронных пар атома кислорода.

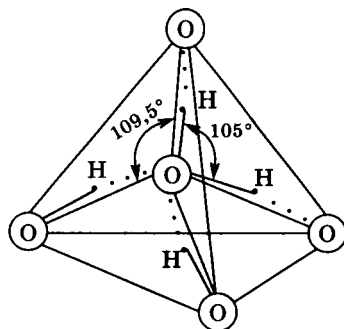
Электронная плотность валентных электронов в молекуле воды распределена неравномерно: связывающие электронные пары смещены к атому кислорода вследствие того, что он более электроотрицателен, чем атомы водорода. Кроме того, кислород имеет еще две неподеленные электронные пары (см. рис. 11.13, в). В результате атом кислорода имеет отрицательный заряд ($-0,66$ элементарного заряда), атомы водорода — положительный заряд ($+0,33$ каждый), а молекула воды в целом представляет собой диполь. Ее электрический дипольный момент равен $6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Это один из самых больших электрических дипольных моментов молекул с небольшим числом атомов (см. табл. 11.1). Характеристики молекулы воды изменяются в жидкой и твердой фазах при взаимодействии с ионами и молекулами, в том числе с другими молекулами воды.

Особенности строения молекулы H_2O имеют очень важные следствия:

- большой электрический дипольный момент молекулы воды является причиной возникновения диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий в водных растворах;
- молекула воды образует водородные связи с электроотрицательными атомами других молекул, в том числе других молекул воды;

• неподеленные электронные пары позволяют молекуле H_2O образовывать комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму с катионами металлов.

Лед. Молекулы воды располагаются в структуре льда таким образом, что каждый из атомов кислорода находится в окружении четырех атомов водорода:



Два атома водорода в молекуле соединены с атомом кислорода обычными ковалентными связями. Еще с двумя атомами водорода, принадлежащими двум соседним молекулам воды, атом кислорода соединен водородными связями. Каждый из четырех атомов водорода, входящих в ближайшее окружение атома кислорода, образует по одной водородной связи.

Таким образом, каждый из атомов кислорода в кристаллической решетке льда оказывается связанным с четырьмя атомами кислорода соседних молекул H_2O с помощью четырех водородных связей. Эти четыре атома кислорода соседних молекул располагаются в вершинах тетраэдра, в центре которого находится атом кислорода центральной молекулы H_2O . Углы O-O-O близки к $109,5^\circ$, но атомы водорода располагаются немного в стороне от линий, соединяющих ядра атомов кислорода, так что углы H-O-H равны примерно 105° .

Кристаллическая структура льда (рис. 14.3) не обеспечивает максимально плотную упаковку молекул воды. Между молекулами воды, находящимися в узлах кристаллической решетки, существуют полости, размеры которых превышают размеры молекул воды, поэтому плотность льда равна $0,92 \text{ г/см}^3$.

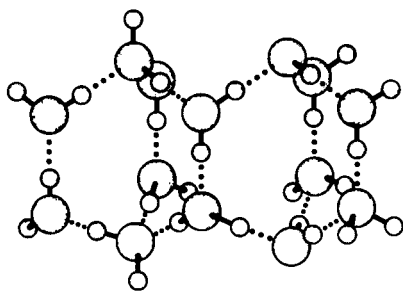


Рис. 14.3. Структура льда

Жидкая вода. Структура жидкой воды подобна структуре льда, но расположение молекул в ней менее упорядочено. При таянии льда происходят два процесса, вызывающих противоположные эффекты:

- усиливается искривление водородных связей и происходит их разрыв, в результате чего молекулы воды могут входить в полости кристаллической структуры и располагаться плотнее, чем в кристаллах льда. Это приводит к увеличению плотности воды;

- происходит термическое расширение, сопровождающееся увеличением средней длины водородных связей. В результате этого плотность воды уменьшается.

Одновременное протекание двух этих процессов объясняет наличие максимума плотности воды при $3,98^{\circ}\text{C}$. Только при этой температуре плотность воды равна $1,000\text{ г/см}^3$. При других температурах плотность воды меньше, но тем не менее она превышает плотность льда.

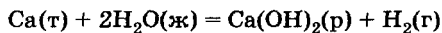
Таяние льда и повышение температуры до $20\text{—}25^{\circ}\text{C}$ приводят к тому, что каждая молекула H_2O в жидкой воде обладает уже не четырьмя водородными связями; в среднем на каждую молекулу в этих условиях приходится $3,4$ водородной связи. При увеличении температуры до 100°C среднее число водородных связей уменьшается до $3,0$, но даже после испарения часть связей между молекулами воды сохраняется. В парах воды при температуре кипения и атмосферном давлении около 1% молекул соединены водородными связями в димеры $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Среднее время существования каждой водородной связи в жидкой воде очень мало и составляет менее 10^{-9} с. Молекулы H_2O , проникая в полости ажурной структуры микрофрагментов льда, быстро встраиваются в структуру, а другие молекулы эту структуру покидают. В результате такого равновесного процесса обмена при температуре выше 0°C вода приобретает подвижность, т. е. малую вязкость, становится текучей, жидкой, в полном смысле слова водой.

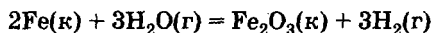
Химические свойства. Кислотно-основные свойства воды обусловлены ее способностью к самоионизации, которая была подробно рассмотрена в гл. 8.

В процессах, происходящих с изменением степени окисления, вода может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Она окисляет металлы, находящиеся в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3) выше олова. В результате таких реакций выделяется газообразный водород и образуется гидроксид соответствующего металла.

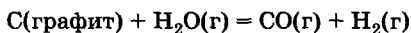
С щелочными и щелочно-земельными металлами вода реагирует даже при комнатной температуре:



С менее активными металлами реакция происходит только при повышенных температурах, т. е. в реакцию вступают пары воды:



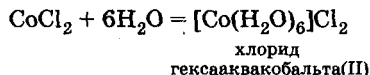
Свойства окислителя вода проявляет также при пропускании водяного пара через раскаленный уголь:



при этом образуется так называемый *водяной газ*.

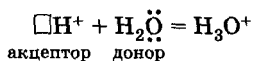
Свойства восстановителя вода проявляет в реакциях с фтором. При взаимодействии с фтором образуются фтороводород HF и смесь продуктов окисления, например, атомы кислорода O, молекулярный кислород O₂, озон O₃, пероксид водорода H₂O₂ и фторид кислорода F₂O. Взаимодействие с остальными галогенами при комнатной температуре приводит к образованию смеси кислот HГ и HГО, где Г = Cl, Br, I.

Молекулы воды могут играть роль лигандов при образовании комплексных соединений — аквакатионов:



При взаимодействии воды с ионами и молекулами могут происходить реакции обмена, которые называют *гидролизом* (см. гл. 8).

Катион оксония. При самоионизации воды и при диссоциации в ней кислот образуется *катион оксония* H₃O⁺. Образование этого катиона объясняется возникновением донорно-акцепторной связи между протоном, имеющим вакантную 1s-орбиталь, и молекулой воды, имеющей две несвязывающие электронные пары:



Катион H₃O⁺ имеет форму тригональной пирамиды подобно молекуле аммиака NH₃. Однако угол между связями НОН в катионе H₃O⁺ больше, чем угол ННН в молекуле аммиака (∠НОН = 115°, ∠ННН = 107°).

Энергия гидратации протона велика. Она складывается из энергии образования катиона оксония и энергии последующей

его гидратации. Полная энтальпия гидратации свободного протона составляет $-1108,8$ кДж/моль, а катиона оксония $-460,2$ кДж/моль. Большой выигрыш в энергии в результате образования гидратированного катиона оксония обуславливает кислотные свойства многих водородсодержащих соединений.

Вода как растворитель. Уникальные свойства воды как растворителя определяются малыми размерами, полярностью ее молекул и наличием у них двух неподеленных электронных пар. Диполи молекул воды активно взаимодействуют с ионами, находящимися в кристаллических решетках ионных кристаллов и с полярными молекулами, образующими молекулярные кристаллы. В тех случаях, когда энергия гидратации ионов или полярных молекул превышает энергии кристаллических решеток, происходит растворение кристаллических веществ в воде (см. гл. 7).

Большая диэлектрическая проницаемость воды обуславливает существенное ослабление сил электростатического взаимодействия ионов и полярных молекул в растворе, способствует их разобщению, тем самым достигается большая растворимость многих веществ в воде.

Со многими ионами молекулы воды взаимодействуют специфически. Кроме сил обычного для полярных растворителей ион-дипольного взаимодействия имеют место донорно-акцепторные взаимодействия за счет неподеленных электронных пар воды и водородные связи.

Продукты присоединения молекул воды к многозарядным катионам (например, Al^{3+} , Cr^{3+} , Be^{2+}) и небольшим однозарядным катионам (Li^+) представляют собой комплексные аквакатионы, в которых молекулы воды играют роли лигандов. Число молекул воды, непосредственно взаимодействующих с катионами (координационное число), изменяется от 4 (для Be^{2+}) до 8—9 (для La^{3+} и катионов лантаноидов). С некоторыми анионами гидратирующие молекулы воды соединены водородными связями.

Вода растворяет и неполярные вещества, например O_2 , N_2 , CH_4 и т. п. Но слабость дисперсионных сил взаимодействия таких молекул с молекулами воды приводит к малой растворимости этих веществ.

14.6. Значение водорода и воды в природе и сельском хозяйстве

Термоядерный источник энергии. Реакция термоядерного синтеза — соединения четырех ядер водорода в ядро гелия, происходящая в глубине Солнца, является неисчерпаемым и единственным источником энергии для большинства природ-

ных процессов. Энергия Солнца согревает Землю, движет воздушные массы атмосферы и водные массы рек, океанов и морей, обеспечивает процесс фотосинтеза в зеленых растениях и в конечном счете является главным условием существования жизни.

Гидросфера и климат. Вода — одно из самых распространенных химических соединений на Земле. Общая масса воды на поверхности Земли превышает 10^{18} т. Вода покрывает 71% земной поверхности и образует особую земную оболочку — *гидросферу*. Наличие гидросферы радикально отличает нашу планету от других планет Солнечной системы.

Гидросфера играет важную роль в формировании климата на Земле. Благодаря высоким значениям теплоемкости воды [$C_p^\circ = 75,3$ Дж/(моль · К) при 20 °С], ее теплот плавления ($\Delta H_{пл}^\circ = 5,99$ кДж/моль), испарения и конденсации ($\Delta H_{исп}^\circ = 44,2$ кДж/моль при 20 °С) океаны, моря, озера и крупные водохранилища служат аккумуляторами теплоты в теплые периоды и источниками теплоты в холодные. Мировой океан, таким образом, уменьшает сезонные разности температур и смягчает климат Земли в целом. Сглаживание сезонных температур сильнее проявляется в приморских районах. Микроклимат существует даже вблизи малых водоемов.

Круговорот воды в природе. Несмотря на то что общее количество воды на Земле огромно, доля пресной воды составляет всего лишь 2%. Причем основная масса пресных вод (80%) недоступна, поскольку она сосредоточена в ледниках. Доступной для использования вода становится благодаря круговороту воды в природе, который заключается в испарении воды с поверхности Мирового океана ($4,3 \cdot 10^{14}$ т) и суши ($7 \cdot 10^{13}$ т), переносе водяного пара в атмосфере, его конденсации, выпадении осадков на моря ($3,9 \cdot 10^{14}$ т) и на сушу ($1,1 \cdot 10^{14}$ т), инфильтрации части воды под землю, поверхностном и подземном стоке воды в моря и океаны. Человечество может использовать только ту пресную воду, которая стекает в моря и океаны (поверхностный сток). Масса поверхностного стока оценивается в $4 \cdot 10^{13}$ т.

Роль воды в миграции химических элементов. Вода участвует как в процессах концентрации, так и в процессах рассеяния химических элементов. Реки вызывают эрозию горных пород и минералов. Потоки воды (ручьи, реки, морские течения) переносят огромные массы неорганических и органических веществ. Атмосферные осадки смывают продукты эрозии почв, удобрения, органические вещества почвы. Грунтовые и подземные воды переносят большие количества растворимых солей. Из глубинных горячих вод (гидротерм) образовались промыш-

ленные залежи полезных ископаемых. С атмосферными осадками на сушу выпадают минеральные соли и пыль, перенесенные ветрами с огромных расстояний.

Вода — один из главных факторов метаморфизма, изменения минеральных и почвенных покровов земли. Вода, которая содержит катионы H_3O^+ , образующиеся при диссоциации угольной и других кислот, участвует в превращении первичных изверженных пород литосферы во вторичные, в частности в глинистые, почвообразующие.

Природные воды. В природе вода всегда содержит растворенные соли и газы, коллоидные частицы и микроорганизмы. Главными ионами природных вод являются катионы кальция Ca^{2+} , магния Mg^{2+} , натрия Na^+ , калия K^+ , хлорид-ионы Cl^- , сульфат-ионы SO_4^{2-} и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- . Сульфат-ионы, катионы кальция и магния сообщают воде горький вкус, хлорид-ионы — соленый. Вода считается пресной, если суммарное содержание солей (минерализация) не превышает 1 г/л.

Содержание того или иного иона в природных водах отличается в разных водоемах. Ионный состав природных вод зависит главным образом от трех факторов: химический состав атмосферных осадков, природа окружающих данный водоем горных пород и деятельность человека. Атмосферные осадки, сформированные над морями и океанами, могут переносить в водоемы мельчайшие капли соленой морской воды, содержащей в основном хлорид-ионы и катионы натрия. Просочившиеся под землю воды, содержащие растворенный углекислый газ, взаимодействуют с карбонатными горными породами (известняк, доломит), обогащаются гидрокарбонатами кальция и магния, а затем приносят их в реки и озера. Для борьбы с гололедицей проезжую часть дорог обрабатывают хлоридами натрия и кальция, эти соли также попадают в природные воды.

Чтобы природные воды можно было использовать в качестве технической и питьевой воды, их подвергают специальной обработке, которую называют *водоподготовкой*. В зависимости от требований потребителя водоподготовка может включать в себя удаление крупных частиц и примесей, обуславливающих ее цветность (осветление), уничтожение болезнетворных микробов и вирусов (обеззараживание), удаление из воды катионов кальция и магния (умягчение), удаление растворенных в воде газов (O_2 , CO_2 , H_2S), которые могут быть причиной повышенной коррозионной активности технической воды (дегазация).

Водопотребление. При использовании воды различают многократное (с возвращением забранной воды в источник) и безвозвратное водопотребление. В мире за год безвозвратно расходуется примерно $3 \cdot 10^{12}$ т (в странах СНГ около $1,5 \cdot 10^{11}$ т). На долю сельского хозяйства приходится 82%, на долю промышленности — 8% и на потребление в бытовых целях — 10% безвозвратно расходуемой пресной воды. В сельском хозяйстве вода используется в основном для ирригации. Воду, расходуемую в промышленности, называют технической. Свыше 85% технической воды используют в процессах охлаждения как хладагент, при этом вода лишь нагревается и практически не загрязняется. Остальная часть расходуется для мойки, гидротранспорта, промывки газов и в качестве растворителя.

Наша страна располагает богатейшими водными ресурсами. Одно только озеро Байкал содержит 20% мирового запаса пресных вод. Однако распределение источников пресной воды по территории страны очень неравномерно. В хозяйственно освоенных регионах водные ресурсы ограничены, что делает необходимым их рачительное и бережное использование.

Водород и вода в биосфере. Биосфера — огромный резервуар химически связанного водорода. Водород входит в состав всех биологически активных веществ: белков, жиров, углеводов. Способность к образованию водородной связи обуславливает такие важные свойства живого вещества, как структура белков и полисахаридов, активность ферментов, природа генетического кода, сокращение мышц, вкусовые ощущения.

Живое вещество биосферы в значительной степени состоит из воды (табл. 14.3).

Биосфера — самый активный химический фактор на поверхности Земли. Эта роль принадлежит ей, в частности, благодаря исключительной реакционной способности водородсодержащих биологически активных соединений в воде. Вода, являясь внутриклеточной средой, обеспечивает быстрое протекание биохимических реакций в растворах.

Таблица 14.3. Содержание воды в растительных и животных организмах

Растение или животное	Содержание воды, %	Растение или животное	Содержание воды, %
Медуза	97—99	Грибы	92
Огурцы, салат	96	Рыба	82
Помидоры	95	Картофель	76
		Человек	65—70

Недостаток или избыток воды во многом определяют условия существования естественных и сельскохозяйственных биоценозов. Регионы с обильными и скудными выпадениями атмосферных осадков различаются климатическими условиями для пастбищного скотоводства, возделывания сельскохозяйственных культур. Поэтому большую роль играют работы по орошению засушливых земель и осушению избыточно увлажненных земель. Правильное землепользование предполагает оптимальное обеспечение водой не только сельскохозяйственных угодий, но и лесов, заболоченных мест, ручьев, рек.

С индустриализацией сельского хозяйства в этой отрасли производства возникает проблема сточных вод. Решение ее возможно только при комплексном и рациональном использовании всех продуктов аграрного сектора экономики.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие химические свойства водорода позволяют относить его к IA- и к VIIA-подгруппам периодической системы?
2. Пользуясь представлениями методов валентных связей и молекулярных орбиталей, объясните, почему молекула водорода состоит из двух атомов, а не из трех.
3. Какие физические и химические свойства воды делают возможным существование рыб и водорослей?
4. Вычислите pH растворов хлороводородной и уксусной кислот, концентрации которых равны 0,1 моль/л.

ЭЛЕМЕНТЫ IA-ПОДГРУППЫ: ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ

Химические свойства щелочных металлов. Реакции с простыми и сложными веществами, в которых они проявляют свойства восстановителей. Образование бинарных соединений и их свойства.

Катионы щелочных металлов как важнейшая химическая форма их существования в природе, свойства этих катионов. Катионы щелочных металлов в соединениях с ионными решетками, в бинарных соединениях и солях. Реакции бинарных соединений с водой.

Гидратированные катионы щелочных металлов. Высокая растворимость солей щелочных металлов в воде. Кристаллогидраты.



Малая склонность катионов Na^+ и K^+ к комплексообразованию. Комплексы этих катионов с биомолекулами. Катиониты и ионный обмен натрия, калия и других однозарядных катионов почвенного раствора.

Регулятивные роли катионов натрия и калия в живой клетке. Калий как необходимый элемент цитоплазмы, натрий как элемент межклеточных растворов.

Натрий и калий как компоненты почвы и почвенных растворов. Калий как элемент питания растений. Калийные удобрения. Круговороты натрия и калия в природе.

15.1. Общие свойства натрия, калия и других элементов IA-подгруппы

Элементы IA-подгруппы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr — выделяются среди элементов других A-подгрупп наибольшим сходством физических и химических свойств. Их объединяют под общим названием *щелочные металлы*, так как их гидроксиды — сильные, хорошо растворимые основания — *щелочи*.

Распространение в природе. Натрий и калий входят в число самых распространенных элементов. Литий, рубидий и цезий имеют малые кларки (табл. 15.1). Франций — радиоактивный, самопроизвольно распадающийся элемент. Его содержание в земной коре ничтожно мало.

Таблица 151. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы IA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Li^+ необходим для нормальной жизнедеятельности животных. При повышенных концентрациях умеренно токсичен
Na	2,64	Галит NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na^+ активизирует ферменты, компонент плазмы крови, участвует в передаче нервного импульса
K	2,41	Сильвин KCl	K^+ — важнейший элемент питания растений, компонент цитоплазмы, необходим для нервной и сердечной деятельности
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	Не известны
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Поллуцит $(\text{Cs}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Не известны

Вследствие высокой химической активности щелочные металлы в свободном состоянии в природе не встречаются. Благодаря сходству химических свойств все щелочные металлы имеют аналогичные формы существования в литосфере, гидросфере и биосфере.

В литосфере и в почвах наиболее распространенными минералами, содержащими калий и натрий, являются алюмосиликаты, в первую очередь полевые шпаты и слюды. Однако для производства минеральных удобрений используют агрохимические руды, содержащие водорастворимые калиевые минералы: **сильвин** KCl , **карналлит** $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **лангбейнит** $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, **канинит** $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **шенит** $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а в качестве сырья для химической промышленности — водорастворимые натриевые минералы: **галит** (каменная соль) NaCl , **мирабилит** (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Литий и цезий образуют собственные минералы, а рубидий входит в виде примеси в состав минералов калия и цезия.

В почвенных растворах, грунтовых водах, водах рек, морей и океанов щелочные металлы находятся в виде гидратированных катионов. В растительных и животных организмах ионы

Таблица 15.2. Характеристики свойств элементов IA-подгруппы

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
Энергии ионизации, кДж/моль:					
I ₁	520	496	419	403	376
I ₂	7298	4564	3070	2650	2420
Электроотрицательность	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Ионный радиус катиона M ⁺ , пм	90	116	152	166	181
Металлический радиус, пм	156	186	233	243	262
Тип кристаллической решетки металла	Кубическая объемноцентрированная				
Температура плавления, °С	186	97,5	62,3	38,5	28,5
Температура кипения, °С	1336	880	760	700	670
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87

щелочных металлов присутствуют также в основном в гидратированном состоянии.

Свойства атомов. Атомы всех щелочных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне единственный электрон. Общая электронная конфигурация их валентных подуровней ns^1 , поэтому щелочные металлы называют также s^1 -металлами.

Валентный электрон эффективно экранирован от зарядов ядер электронами внутренних оболочек, которые имеют конфигурации благородных газов (табл. 15.2). Поэтому первые энергии ионизации I_1 у атомов щелочных металлов в 2,5—3 раза меньше, чем у атома водорода, а энергии сродства к электрону (E) у них почти такие же небольшие.

Следствием малых значений энергий ионизации и энергий сродства к электрону являются низкие электроотрицательности щелочных металлов, которые поэтому часто называют электроположительными. Другое следствие эффективного экранирования валентных электронов — большие атомные и ионные радиусы металлов.

Вторые энергии ионизации у атомов — s^1 -металлов очень велики и отщепления второго электрона никогда не происходит,

так как такие затраты энергии не могут быть компенсированы образованием химических связей. Однозарядные катионы щелочных металлов имеют электронную конфигурацию благородных газов и очень устойчивы.

15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения

Металлическое состояние. Элементы IA-подгруппы — типичные металлы. Им присущи все специфические признаки металлов: высокая электрическая проводимость и теплопроводность, характерный блеск чистой поверхности, пластичность.

Поскольку все щелочные металлы образуют одинаковую кристаллическую структуру, закономерности изменения физических свойств этих элементов внутри подгруппы можно объяснить, основываясь на различиях размеров атомов и масс ядер. В IA-подгруппе при движении сверху вниз (от Li к Cs) увеличиваются размеры атомов и межъядерные расстояния в кристаллических решетках. Так как химическая связь большей длины является менее прочной, по мере роста межъядерного расстояния уменьшается прочность кристаллических решеток. Это уменьшение прочности металлической связи находит выражение в снижении температур плавления и кипения (рис. 15.1).

В этом же направлении (от Li к Cs) уменьшается и твердость щелочных металлов. Самым твердым из них является литий, хотя он и мягче талька — первого минерала шкалы твердости. Наименьшую твердость имеет цезий, напоминающий по своей консистенции воск.

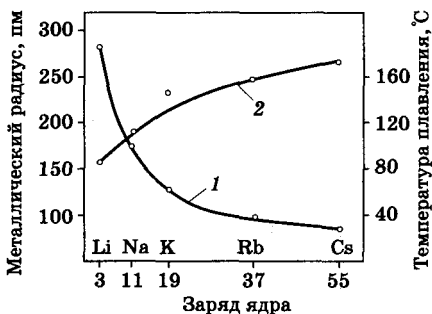
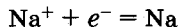
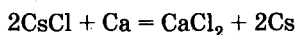


Рис. 15.1. Уменьшение температур плавления (кривая 1) с ростом металлического радиуса (кривая 2) щелочных металлов

Получение. Из-за высокой химической активности получение щелочных металлов связано с определенными трудностями. Их нельзя получать восстановлением оксидом углерода(II) подобно железу или электролизом водного раствора соли подобно никелю. Натрий и литий получают электролизом расплавов солей. При этом на катоде происходит процесс восстановления:

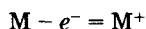


Калий получают при взаимодействии жидкого натрия с гидроксидом калия (при 400 °С) или паров натрия с хлоридом калия (при 800 °С) в атмосфере азота. Рубидий и цезий получают восстановлением галогенидов этих металлов магнием или кальцием при высоких температурах и пониженном давлении:



Все щелочные металлы пожароопасны и вызывают сильные ожоги кожи. Для их длительного хранения применяют герметичную упаковку. В лаборатории натрий и калий хранят под слоем керосина.

Химические свойства. Щелочные металлы — сильные восстановители. Все химические реакции с их участием сводятся к окислению атомов, сопровождающемуся потерей единственного валентного электрона и образованием однозарядного катиона:

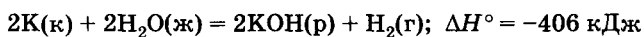


Для химического поведения соединений щелочных металлов характерно следующее:

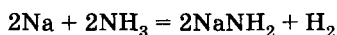
- основные изменения происходят не с катионами щелочных металлов, а с анионами, природа которых и определяет продукты реакций;

- катионы же щелочных металлов, не изменяясь, переходят либо из одной кристаллической решетки в другую, либо из кристаллической решетки в раствор и при этом подвергаются гидратации.

Все щелочные металлы энергично реагируют с водой при комнатной температуре. В результате реакций образуются газообразный водород и гидроксид соответствующего металла:



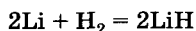
Реакции с водой сильно экзотермичны. Интенсивность взаимодействия с водой увеличивается при движении по подгруппе от лития к цезию. Литий реагирует с водой относительно медленно, без плавления и вспышки. Натрий плавится и плавает по поверхности воды. Калий, рубидий и цезий реагируют со взрывом. С кислотами все щелочные металлы реагируют со взрывом. При взаимодействии с аммиаком образуются ионные амиды:



Бинарные соединения. Большинство бинарных соединений щелочных металлов можно получить прямым синтезом из

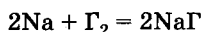
простых веществ, о чем свидетельствуют значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (табл. 15.3).

Гидриды. При высоких температурах щелочные металлы взаимодействуют с водородом с образованием ионных гидридов:



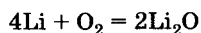
Свойства гидридов рассмотрены в гл. 13.

Галогениды. Все щелочные металлы взаимодействуют с галогенами с образованием ионных галогенидов (фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов):

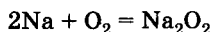


где Г = F, Cl, Br, I.

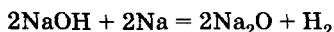
Оксиды. При сжигании на воздухе только литий образует нормальный оксид лития:



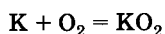
При горении натрия на воздухе образуется преимущественно пероксид натрия:



В качестве примеси он всегда содержит оксид натрия Na_2O . Чистый оксид натрия можно получить, например, при нагревании гидроксида натрия с металлическим натрием:



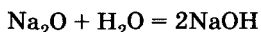
При горении калия наряду с оксидом K_2O и пероксидом K_2O_2 образуется надпероксид калия:



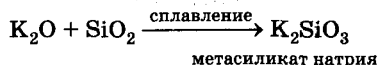
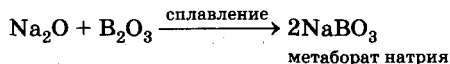
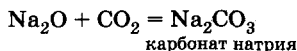
Рубидий и цезий на воздухе мгновенно воспламеняются, окисляясь до надпероксидов RbO_2 и CsO_2 , содержащих примеси пероксидов Rb_2O_2 и Cs_2O_2 .

Для всех щелочных металлов, за исключением лития, известны также *озониды* MO_3 — ярко-красные гигроскопичные твердые вещества. Строение анионов O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- и O_3^- и свойства пероксидов, надпероксидов и озонидов будут рассмотрены в гл. 20.

Оксиды щелочных металлов — основные оксиды. Они реагируют с водой с образованием растворов щелочей:

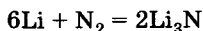


При взаимодействии с кислотными оксидами они образуют соли:

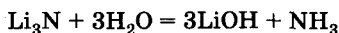


Сульфиды, селениды, теллуриды. Щелочные металлы взаимодействуют с серой, селеном и теллуром, образуя соответственно сульфиды M_2S , селениды M_2Se и теллуриды M_2Te , а также полисульфиды M_2S_n (максимальные значения n равны 2 для лития, 5 для натрия и 6 для калия, рубидия и цезия).

Нитриды. С молекулярным азотом при нормальных условиях взаимодействует только литий с образованием нитрида лития:

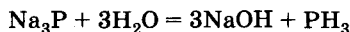


При комнатной температуре эта реакция происходит только во влажном воздухе, в сухом воздухе она идет при нагревании. Другие щелочные металлы соединяются с азотом только в электрическом разряде с образованием нитридов M_3N . При взаимодействии с водой они подвергаются гидролизу с выделением аммиака:



Кроме нитридов, содержащих анион N^{3-} , известны также азиды MN_3 .

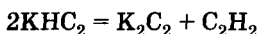
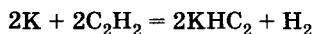
Фосфиды. При взаимодействии с фосфором образуются фосфиды. Фосфиды щелочных металлов сгорают в кислороде с образованием оксида соответствующего металла и оксида фосфора. При взаимодействии с водой они гидролизуются с выделением фосфина:



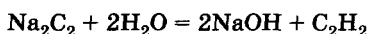
Наряду с фосфидами состава M_3P , содержащими анион P^{3-} , известны полифосфиды, например M_4P_6 , M_3P_7 , M_3P_{11} .

Карбиды. Литий и натрий при нагревании реагируют с углеродом с образованием карбидов состава M_2C_2 , которые называют ацетилендами. При нагревании калия, рубидия и цезия с графитом получают нестехиометрические карбиды. Ацетилен-

ниды всех щелочных металлов можно получить при взаимодействии металлов с ацетиленом:



При взаимодействии с водой они разлагаются с образованием ацетилена:



Силициды. С кремнием литий образует ряд силицидов, например $Li_{22}Si_5$, $Li_{15}Si_4$, Li_2Si и др. Остальные щелочные металлы образуют *моносилициды* MSi , в которых атомы кремния образуют тетраэдры Si_4 и *полисилициды* MSi_6 и MSi_8 . Силициды легко окисляются, под действием воды разлагаются с образованием силанов.

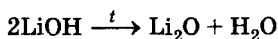
Бориды. При высоких температурах щелочные металлы реагируют с бором с образованием *боридов*.

Таблица 15.3. Бинарные соединения лития, натрия, калия и их значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль)

			LiH(к) -68
$Li_2C_2(к)$ -56	$Li_3N(к)$ -155	$Li_2O(к)$ -562	LiF(к) -588
$Li_6Si_2(к)$ < 0	$Li_3P(к)$ -273	$Li_2S(к)$ -339	LiCl(к) -384
			NaH -38
$Na_2C_2(к)$ -18	$Na_3N(к)$ $\Delta H_{f, 298}^\circ = -4$	$Na_2O(к)$ -379	NaF(к) -547
NaSi(к) < 0	$Na_3P(к)$ -92	$Na_2S(к)$ -355	NaCl(к) -384
			KH(к) -34
$K_2C_2(к)$ $\simeq 0$	$K_3N(к)$ $\Delta H_{f, 298}^\circ = 20$	$K_2O(к)$ -322	KF(к) -539
KSi(к) 0	$K_3P(к)$ 0	$K_2S(к)$ -404	KCl(к) -408

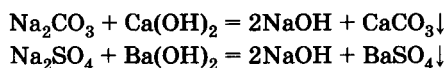
15.3. Гидроксиды, соли и их растворы

Гидроксиды. Гидроксиды металлов IA-подгруппы представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Это сильные, хорошо растворимые в воде основания (табл. 15.4). Их сила возрастает от LiOH к CsOH с увеличением радиуса катиона. За исключением LiOH, гидроксиды щелочных металлов термически устойчивы до температур выше 1000 °С. Гидроксид лития при температуре 925 °С испаряется и частично разлагается:



Кристаллические гидроксиды поглощают из воздуха воду и могут расплываться при длительном контакте с воздухом. Кроме того, они поглощают из воздуха оксиды углерода(IV) и серы(IV), а также сероводород. Водные растворы гидроксидов разъедают стекло.

Получают гидроксиды щелочных металлов электролизом водных растворов хлоридов или при помощи реакций обмена:



Гидроксиды щелочных металлов вызывают тяжелые ожоги кожи, слизистых оболочек и особенно глаз.

Соли. Соли щелочных металлов, как правило, бесцветны. Исключение составляют только те соединения, цветность которых обусловлена анионами (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Соли щелочных металлов образуют разнообразные ионные кристаллы. Так как строение и свойства катионов всех щелочных металлов достаточно близки, то разнообразие свойств их ионных соединений обусловлено главным образом анионами. Щелочные металлы образуют ионные кристаллы с одноатомными анионами (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , O^{2-} , S^{2-}), с многоатомными анионами (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), а также с анионами, число атомов

Таблица 15.4. Растворимость гидроксидов щелочных металлов

Гидроксиды	Растворимость, моль/1000 г H_2O при 25 °С	Гидроксиды	Растворимость, моль/1000 г H_2O при 15 °С
LiOH	5,39	RbOH	17,47
NaOH	28,75	CsOH	25,72
KOH	21,01		

в которых бесконечно велико (это трехмерные каркасные анионы полевых шпатов и двухмерные слоистые анионы слюд). Химические свойства анионов и связанные с ними свойства соответствующих ионных соединений рассматриваются в главах, посвященных элементам, образующим эти анионы. Здесь же будут рассмотрены только те особенности и закономерности, которые обусловлены наличием в ионных кристаллах катионов щелочных металлов.

Растворимость солей. Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимо в воде. Исключение составляют перхлорат калия KClO_4 , некоторые соли лития, а также алюмосиликаты. Можно отметить некоторые закономерности изменения растворимости солей щелочных металлов, которые определяются разностью энергий кристаллической решетки и энергий гидратации катионов щелочных металлов. Известно, что растворение солей происходит в том случае, если энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки соли, компенсируется энергией гидратации образующихся при растворении катионов и анионов. Энергии решеток солей щелочных металлов определяются главным образом электростатическим взаимодействием катионов и анионов. В солях с одинаковым анионом энергия кристаллической решетки убывает по абсолютному значению по мере роста ионного радиуса катиона, другими словами, энергия кристаллической решетки максимальна для одноименных солей лития и минимальна для солей цезия. В этом же направлении (от Li^+ к Cs^+) уменьшаются и абсолютные значения ΔG гидратации катионов. Уменьшение или увеличение растворимости при переходе от солей лития к солям цезия определяется тем, какая из величин (энергия решетки или ΔG гидратации) изменяется при этом быстрее.

В общем, растворимость солей, содержащих сравнительно крупные анионы (NO_3^- , ClO_4^-) с зарядом -1 , уменьшается от Li^+ к Cs^+ , а растворимость солей, в которых анионы имеют большое отношение заряда к радиусу (PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), увеличивается. Эти неточные, дающие только общую ориентацию правила иллюстрируются табл. 15.5, в которой представлены растворимости важнейших солей натрия и калия.

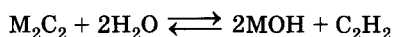
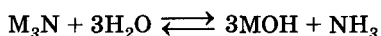
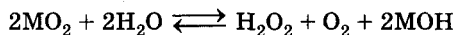
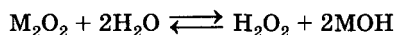
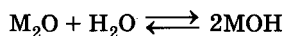
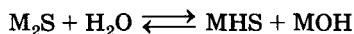
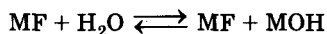
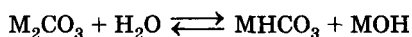
Из табл. 15.5 видны большие отличия растворимостей некоторых солей натрия и калия, а также существование «сверхконцентрированных» растворов: KF , NaClO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 . В сверхконцентрированных растворах на каждый ион (катион и анион) нередко приходится всего одна-две молекулы воды.

Таблица 155. Растворимость некоторых солей натрия и калия (моль/1000 г Н₂O) при 25 °С

Соли	Растворимость солей		Соли	Растворимость солей	
	Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺
Фториды MF	10,34	17,48	Гидрокарбонаты MHCO ₃	1,23	3,65
Хлориды MCl	6,18	4,83	Карбонаты M ₂ CO ₃	2,77	8,12
Бромиды MBr	9,19	5,76	Гидросульфаты MH ₂ SO ₄	2,38	3,80
Иодиды MI	12,77	8,95	Сульфаты M ₂ SO ₄	1,96	0,69
Нитраты MNO ₃	10,79	3,94	Дигидрофосфаты MH ₂ PO ₄	6,06	1,84
Перхлораты MClO ₄	17,23	0,18	Гидрофосфаты M ₂ HPO ₄	0,34	9,67
			Фосфаты M ₃ PO ₄	0,84	4,99

Очевидно, что в таких растворах ажурная структура льда не существует и что активность частично дегидратированных катионов должна быть очень высокой (см. гл. 7).

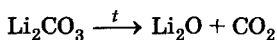
Гидролиз солей. Так как гидроксиды щелочных металлов — сильные основания, гидролизу подвергаются только соли слабых кислот и солеобразные соединения, анионы которых взаимодействуют с водой:



Соли сильных кислот (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, перхлораты) гидролизу не подвергаются.

Кислые соли. Для щелочных металлов характерно образование кислых солей (гидрокарбонатов $MHCO_3$, гидросульфитов $MHSO_3$, гидросульфатов $MHSO_4$, гидрофосфатов M_2HPO_4 , дигидрофосфатов MH_2PO_4 , гидросульфидов MHS и т. д.).

Термическая устойчивость. Не содержащие кристаллизационной воды сульфаты, галогениды и ортофосфаты M_3PO_4 всех щелочных металлов устойчивы при повышении температуры. Кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду или плавятся в ней при довольно невысоких температурах. Гидрофосфаты и дигидрофосфаты при нагревании подвергаются химическим превращениям, которые будут рассмотрены в гл. 19. Из карбонатов при прокаливании разлагаются только карбонаты лития и цезия с образованием оксида соответствующего металла и оксида углерода(IV):

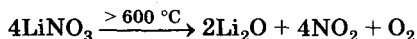


Все твердые гидрокарбонаты щелочных металлов разлагаются при температурах выше $100^\circ C$:

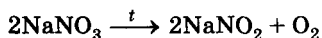


Гидрокарбонат лития существует только в растворе.

Нитрат лития разлагается на оксид лития, оксид азота(IV) и кислород:



Нитраты остальных металлов IA-подгруппы разлагаются при температурах выше температур плавления с образованием нитритов и кислорода:



15.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен

Гидратированные катионы. Важнейшей формой существования щелочных металлов в природе являются гидратированные катионы. Именно в виде гидратированных катионов щелочные металлы присутствуют в гидросфере и биосфере и участвуют в большом количестве химических реакций.

Катионы щелочных металлов имеют электронную конфигурацию благородных газов. Их внешние электронные оболочки создают плотное электронное облако, которое слабо поляризует-

Таблица 15.6. Характеристики гидратированных катионов щелочных металлов

Свойства	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Ионный радиус, пм	90	116	152	166	181
Число молекул воды, находящихся в контакте с катионом, пм	4; 6	6	6; 8	8	8
Радиус гидратированного катиона, пм	340	276	232	228	228
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке катиона, с	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-587	-473	-389	-364	-340
$\Delta G_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-548	-447	-371	-348	-329

ся внешним электрическим полем. Эта особенность электронного строения катионов элементов IA-подгруппы позволяет рассматривать их при образовании химических связей в виде идеальных сфер — шаров.

Заряд катионов щелочных металлов мал (+1), а размеры велики: в каждом периоде самый крупный катион — это катион щелочного металла. Вследствие этого ион-дипольное взаимодействие катионов щелочных металлов с полярными молекулами воды не приводит к образованию прочных первичных гидратных оболочек. Ближайшее окружение катионов Li⁺, Na⁺, K⁺ состоит из различного числа молекул воды, находящихся в непосредственном контакте с катионом. Это число зависит и от размеров катиона и от активности свободной воды в растворе. Размеры гидратной оболочки характеризуются радиусом гидратированного катиона. Он уменьшается от Li⁺ к Cs⁺, т. е. самый маленький катион Li⁺ имеет самую крупную гидратную оболочку и самые большие энтальпию и свободную энергию гидратации (табл. 15.6).

Молекулы воды гидратных оболочек слабо удерживаются катионами щелочных металлов. Абсолютное значение ΔH° , приходящееся на ион-дипольное взаимодействие с одной молекулой воды, мало и составляет у самого маленького катиона Li⁺ примерно -147 кДж/моль. Поэтому молекулы воды гидратных оболочек катионов щелочных металлов очень быстро меняются местами со свободными молекулами воды из объема раствора.

Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке составляет миллиардные доли секунды (см. табл. 15.6) и уменьшается с ростом радиуса негидратированного катиона (рис. 15.2).

При увеличении концентрации раствора уменьшается число молекул воды, находящихся в контакте с катионом; в насыщенном растворе КОН (21,01 моль/1000 г H_2O) на каждый катион K^+ приходится ~3 молекулы воды, а в насыщенном растворе NaOH (28,25 моль/1000 г H_2O) на каждый катион Na^+ приходится около двух молекул воды.

Таким образом, гидратированные катионы щелочных металлов имеют лабильные (неустойчивые) гидратные оболочки с ион-дипольной природой взаимодействия и переменным составом.

Кристаллогидраты. Малая прочность гидратных оболочек приводит к тому, что при кристаллизации из растворов катионы щелочных металлов могут терять гидратные молекулы воды. Склонность к образованию кристаллогидратов уменьшается от Li^+ к Cs^+ . Это обусловлено уменьшением энергии ион-дипольного взаимодействия с молекулами воды по мере роста радиуса катиона.

Практически важными кристаллогидратами являются $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Большое число молекул кристалли-

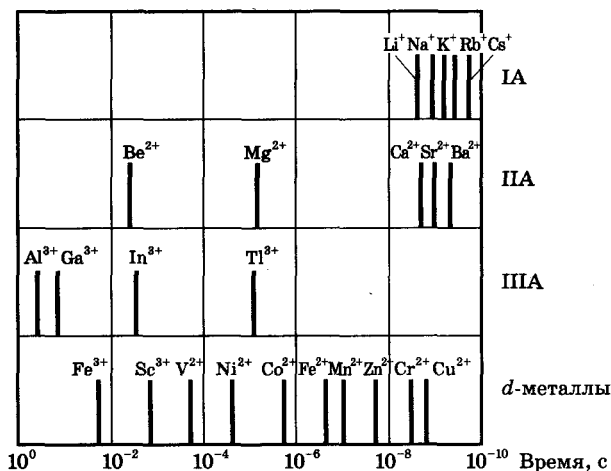


Рис. 15.2. Среднее время жизни молекул воды в первичной гидратной оболочке катионов

зационной воды в орто- и гидрофосфатах натрия сильно увеличивает массу этих солей и затрудняет их использование. В противоположность солям натрия практически все соли калия, в том числе K_2CO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 , кристаллизационной воды не содержат. Это создает существенное удобство их применения как удобрений и реагентов.

Комплексные соединения. Катионы щелочных металлов имеют малые заряды и большие радиусы, поэтому комплексные соединения, которые они образуют с неорганическими лигандами, неустойчивы в водных растворах. Более прочные комплексы образуют катионы Li^+ , Na^+ и K^+ с хелатообразующими и макроциклическими лигандами (табл. 15.7).

Среди макроциклических лигандов выделяют *лиганды-ионофоры*, которые способны переносить катионы через биологические мембраны. *Ионофоры обладают избирательным действием (селективностью)*. Например, антибиотик валиномицин образует прочные комплексы только с катионами калия.

Селективность ионофоров играет большую роль в жизнедеятельности клетки. Наличие в клеточной мембране ионофора, образующего комплексные соединения преимущественно с одним из катионов, является условием проникновения этого катиона внутрь клетки. В результате концентрация этого катиона в клетке может соответствовать ее физиологическим потребностям.

Таблица 15.7. Значение $\lg K_{уст}$ комплексных соединений щелочных металлов при 25 °С

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{уст}$ для		
		Li^+	Na^+	K^+
Сульфат-ион SO_4^{2-}	1 или 2 донорных атома O	0,64	0,71	0,96
Пирофосфат-ион $P_2O_7^{4-}$	2 или 3 донорных атома O	3,1	2,3	1,5
Цитрат-ион $HOOC(CH_2)_2(COO^-)_3$	3 донорных атома O, 2 хелатных цикла	0,83	0,70	0,59
Этилендиаминтетра- ацетат-ион	4 донорных атома O, 2 донорных атома N, 5 хелатных циклов	2,85	1,79	0,96
18-Краун-6	6 донорных атомов O, 6 хелатных циклов	—	0,30	2,06
Валиномицин (в метаноле)	Сложная координация	1,28	0,67	4,90

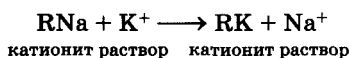
Ионный обмен. Это один из важнейших процессов, определяющих поведение катионов щелочных металлов в клетках, тканях животных и растений, а также в почвах.

Ионный обмен — это обратимая химическая реакция обмена ионами между твердым веществом — ионообменником (ионитом) и раствором электролита.

Иониты состоят из органического или неорганического каркаса (матрицы), несущего положительный или отрицательный заряд, и подвижных ионов противоположного знака (противоионов). Сумма зарядов противоионов равна заряду каркаса, поэтому ионит в целом всегда электронейтрален. Противоионы ионита подвижны, они могут замещаться ионами из раствора электролита. Если обменивающиеся ионы — катионы, то ионит называют *катионитом*. Каркас катионита несет отрицательный заряд. Если обменивающиеся ионы — анионы, то ионит называют *анионитом*. Каркас анионита несет положительный заряд.

Различают природные иониты (цеолиты, многие глинистые минералы, целлюлоза, древесина, органическое вещество почвы, торф) и синтетические иониты (ионообменные смолы, синтетические цеолиты).

Ионный обмен является эквивалентным. Если, например, n моль эквивалента катиона Na^+ переходит из ионита RNa в раствор, то n моль эквивалента катиона K^+ переходит из раствора в ионит:



Равновесие ионного обмена описывается законом действующих масс:

$$K = \frac{[\text{K}^+]_{\text{катионит}}[\text{Na}^+]_{\text{раствор}}}{[\text{K}^+]_{\text{раствор}}[\text{Na}^+]_{\text{катионит}}}$$

С помощью константы равновесия K легко определить, в какую сторону смещено равновесие ионного обмена, т. е. определить, какой из ионов (Na^+ или K^+) предпочтительно удерживается катионитом. Установлено, что большинство природных и синтетических катионитов предпочтительно поглощают катионы с наибольшим ионным радиусом и большим зарядом. Другими словами, в ряду



сродство катиона к каркасу катионита возрастает. Прочнее всех катиониты удерживают катионы Fe^{3+} и слабее других — катионы Li^+ .

Ионный обмен широко используют в технике, например, для очистки лекарственных препаратов, сахара, для выделения ценных металлов, рекуперации сточных вод, получения деионизированной воды, не содержащей минеральных примесей, и т. п.

Особенно велика роль ионного обмена в процессах минерального питания растений.

15.5. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве

Натрий и калий в живой клетке. Несмотря на большое сходство химических свойств натрия и калия, их биологические функции различны. В плазме клеток велико содержание катионов K^+ , но относительно мало катионов Na^+ , и наоборот, во внеклеточном растворе много Na^+ , но мало K^+ . Концентрация калия внутри клетки превышает концентрацию вне клеток в 10 раз и более. Катион калия связан с внутриклеточной активностью, а катион натрия участвует в процессах на внешней поверхности клетки и эти два катиона не могут заменить друг друга. Катион K^+ является важным активатором более чем 60 ферментов внутри клетки. Катион Na^+ не действует на K^+ -зависимые ферменты. Катион Na^+ также активизирует несколько ферментов, а K^+ не способен их активировать.

Содержащийся в клетке калий играет большую роль в стабилизации рибонуклеиновых кислот и контролируемых ими синтетических систем клетки. Определенная концентрация калия в клетках растений необходима для активизации синтеза углеводов, усвоения нитратов и синтеза белков, регулирования устьичного аппарата и водного режима растений.

Разность концентраций калия и натрия внутри и вне клетки возникает в результате избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к катионам K^+ и Na^+ . Перенос ионов через мембрану осуществляется двумя способами: 1) облегченной диффузией; 2) активным транспортом.

Облегченная диффузия — это движение ионов из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Облегченная диффузия ионов сквозь клеточную мембрану происходит через образованные ионофорами каналы, которые пронизывают мембрану насквозь. Эти каналы снабжены молекулярными затворными механизмами, способными различать катионы и контролировать их вход.

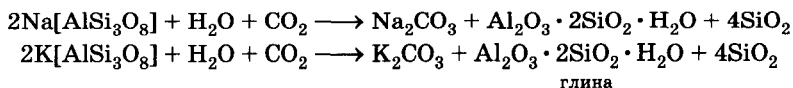
Активный транспорт ионов осуществляется из области с меньшей концентрацией ионов в область, где их концентрация выше, за счет энергии гидролиза аденозинтрифосфата (см. гл. 18). Клетка расходует на активный транспорт калия внутрь и транспорт натрия из нее значительную часть своей энергии. Активный транспорт осуществляет так называемый *натриевый насос*. Это специальный молекулярный механизм, работа которого упрощенно состоит в следующем. На внутренней поверхности клеточной мембраны этот механизм образует комплекс с натрием, затем он переориентируется так, что его фрагмент с комплексом натрия оказывается на внешней поверхности мембраны. Здесь этот комплекс диссоциирует, катионы Na^+ уходят в межклеточный раствор, и образуется комплекс с катионом K^+ . После этого механизм вновь переориентируется и переносит катион K^+ в цитоплазму, где вновь образует комплекс с катионом Na^+ . Далее цикл встречного переноса катионов Na^+ и K^+ продолжает повторяться.

Одновременное действие облегченной диффузии и активного транспорта катионов позволяет поддерживать постоянный состав внутриклеточного раствора. Организм человека содержит 0,2% калия (около 140 г) и 0,14% натрия (около 100 г). Суточная потребность человеческого организма в калии восполняется за счет сельскохозяйственных продуктов растительного и животного происхождения, а потребность в натрии удовлетворяется за счет поваренной соли — хлорида натрия.

Ресурсы и круговороты натрия и калия в природе. Первичными источниками натрия и калия в природе служат минералы группы алюмосиликатов, к числу которых принадлежат калиевый полевой шпат (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, натриевый полевой шпат (альбит) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, различные слюды и ряд других минералов.

Связи между катионами щелочных металлов и трехмерным алюмосиликатным каркасом полевых шпатов, представляющим собой полимерный анион, имеют ионную природу. Существует принципиальная возможность ионного обмена между этими минералами и почвенными растворами, но катионы Na^+ и K^+ не могут переходить в почвенные растворы и усваиваться растениями до тех пор, пока трехмерная структура полевых шпатов или других алюмосиликатов не будет разрушена. Под воздействием воды, углекислого газа, микроорганизмов, температурных перепадов горные породы, например первичные полевые шпаты

гранитов, подвергаются процессам деструкции, в частности, по следующим реакциям:



В ходе этих процессов калий и натрий выделяются в виде растворимых карбонатов и переходят в состав почвенного раствора. Другой важный результат процессов деструкции — образование мелких частиц глинистых минералов и SiO_2 , которые составляют минеральную основу всех видов почв.

Способность почвы поглощать катионы натрия, калия, магния, кальция и других связана с наличием в ней *почвенного поглощающего комплекса*. Почвенный поглощающий комплекс включает в себя как минеральные, так и органические компоненты почвы, способные к ионному обмену и комплексообразованию.

Натрий и калий присутствуют в почвах в трех основных формах: *необменной, обменной и водорастворимой*. В большинстве почв основная масса (более 99%) щелочных металлов содержится в необменной форме, причем содержание натрия и калия в необменной форме примерно одинаково. В обменной форме содержание калия обычно существенно превышает содержание натрия, так как калий прочнее удерживается почвенными ионообменниками. Натрий входит в значительных количествах в состав почвенного поглощающего комплекса только в солонцах и в засоленных почвах. В составе почвенных растворов натрий обычно преобладает над калием.

Миграционная подвижность катиона Na^+ проявляется в круговороте натрия. Речной годовой сток натрия с континентов составляет около 10^8 т. Это соизмеримо с его годовым усвоением биомассой Земли. Катионы Na^+ , которые слабо удерживаются почвами, мигрируют на далекие расстояния. Они накапливаются в океанах, морях, соленых озерах. Поток натрия из океана и морей на сушу определяется брызгоуносом. Брызгоунос при бурях над морями и океанами очень велик, и ветры переносят частицы NaCl на огромные расстояния. В засушливом климате натрий мигрирует слабо. Накапливаясь в почвах, водорастворимые соли натрия (NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4) могут вызывать их засоление. Если доля катионов натрия достигает 10% и более от общего числа обменных катионов почвы, то такая почва становится солонцеватой, ухудшается ее структура, она теряет гумус, в результате чего страдают растения. Солонцеватые почвы нуждаются в химической мелиорации.

Таблица 15.8. Некоторые свойства калийных удобрений

Удобрения	Основные компоненты	Содержание K_2O , %
Хлорид калия	KCl	50—62
Калийная соль смешанная	Сильвинит + KCl	40
Сульфат калия	K_2SO_4	45—52
Калимагнезия	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	28—30
Сложные удобрения	KNO_3	15—24

В круговороте натрия все возрастающую роль играет хозяйственная деятельность человека. Техногенный поток натрия только на порядок меньше природного. Водорастворимые соли натрия извлекаются из недр и используются в питании человека и животных, в химической и других отраслях промышленности.

Круговорот калия отличается от круговорота натрия из-за того, что калий гораздо сильнее поглощается почвой. Его сток в мировой океан в десятки раз меньше, чем натрия. Калий, извлеченный растениями, в основном возвращается в почву в результате вымывания из растений осадками, в виде пожнивных остатков, отмершей биомассы, навоза.

Калийные удобрения. Хотя содержание калия в почве гораздо больше, чем азота и фосфора, он присутствует в основном в составе практически нерастворимых силикатов. В растворимом и обменном состояниях, которые доступны для растений, находится малая доля всего калия. Для восполнения потерь калия с отчуждаемой сельскохозяйственной продукцией, предотвращения истощения почв и повышения урожайности необходимо внесение калийных удобрений.

Все калийные удобрения представляют собой растворимые соли калия: хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты. Сырьем для их производства служат руды, содержащие водорастворимые минералы.

Содержание калия в удобрениях и минералах принято выражать в пересчете на K_2O . Некоторые характеристики наиболее распространенных калийных удобрений, выпускаемых промышленностью, приведены в табл. 15.8.

Самое распространенное калийное удобрение — хлорид калия (техническое название — **хлористый калий**). Минеральным сырьем для получения KCl служит **сильвинит** $KCl \cdot NaCl$.

Смешанная калийная соль, полученная смешением тонко размолотых хлорида калия и сильвинита, используется для удобрения сахарной свеклы и овощных культур семейства крестоцветных, для которых наряду с калием питательным элементом служит и натрий.

Сульфат калия — самое дорогое из калийных удобрений, так как все методы его получения связаны с большими затратами. Его используют для культур, которые не переносят избытка хлоридов.

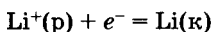
Калимагнезию получают переработкой руд, содержащих лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ и каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Наряду с калием полезным элементом является магний.

Сложные минеральные удобрения содержат калий чаще всего в виде нитрата калия KNO_3 . Например, **аммофоска** $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$, которая содержит 15—24% K_2O , **нитроаммофоска** $NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$ (17—18,5% K_2O), **карбоаммофоска** $CO(NH_2)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$ (18—20% K_2O), а также **нитрофоски**.

15.6. Литий, рубидий, цезий и франций

Литий. Этот элемент отличается от других щелочных металлов наименьшими размерами атома и иона. Наружный электронный слой катиона имеет два электрона (структура $[He]$), а не восемь, как другие щелочные металлы. Поэтому литий проявляет некоторые отличия в своих свойствах от других щелочных металлов. Он реагирует с азотом, образуя нитрид Li_3N , и графитом, образуя ацетиленид Li_2C_2 . При горении на воздухе образует оксид Li_2O , в то время как другие щелочные металлы образуют пероксиды и надпероксиды. Растворимость литиевых солей заметно отличается от растворимости солей других элементов IA-подгруппы. Так как катион Li^+ прочнее других катионов щелочных металлов удерживает молекулы воды, он образует с Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- кристаллогидраты, в которых на каждый катион соли приходится три молекулы воды. По всем этим свойствам литий напоминает магний.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для электродной полуреакции



равен $-3,045$ В. Это самый большой отрицательный потенциал среди металлов, поэтому металлический литий используют в химических источниках тока. Он находит применение также как теплоноситель в ядерных реакторах и как компонент ряда сплавов с особыми свойствами.

Карбонат лития используют в фармакологии как антидепрессивное лекарственное средство.

Рубидий и цезий. Металлические Rb и Cs по химическим свойствам очень похожи на калий, но проявляют большую химическую активность. На высокой химической активности основано их использование в качестве геттеров (газопоглотителей) в вакуумных электронных приборах. Атомы рубидия и цезия настолько непрочны удерживают валентные электроны, что их могут выбить кванты света. На этом основано использование этих металлов для получения фототока в фотоэлементах. Высокая пластичность рубидия и цезия нашла применение в смазочных композициях для космической техники. Цезий используют в атомных стандартах времени — «атомных часах», а также как теплоноситель в ядерных реакторах. Радиоактивный изотоп ^{137}Cs применяют в медицине. Соединения рубидия используют как снотворные и болеутоляющие средства.

Франций. Известно двадцать семь изотопов франция с атомными массами от 202 до 229. Все они неустойчивые. Из-за отсутствия долгоживущих изотопов химические свойства изучены только с микроконцентрациями. Франций — самый электроположительный металл, химический аналог цезия. Наиболее долгоживущий изотоп франция ^{223}Fr имеет период полураспада 21,8 мин. Его используют в биологических исследованиях.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций диссоциации солей калия, используемых в качестве минеральных удобрений (см. табл. 15.8). Какими электролитами (сильными или слабыми) являются эти соли? Опишите состояние катиона K^+ в водных растворах калийных удобрений, используя данные табл. 15.6.
2. Соленость воды ощущается на вкус, если массовая доля солей равна или превышает 2,5%. Повышение массовой доли солей делает воду непригодной для питья. Основная роль при этом принадлежит NaCl , хотя кларки натрия и калия в земной коре практически одинаковы. Почему в соленых водах калия намного меньше, чем натрия? Почему соленые воды нельзя пить ни людям, ни животным?

3. При передаче нервного импульса происходит изменение потенциала мембраны нервного волокна (аксона). Мембранный потенциал аксона в состоянии покоя описывается уравнением, которое можно получить из уравнения Нернста (12.2):

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[K^+]_{\text{наруж}} P_{K^+} + [Na^+]_{\text{наруж}} P_{Na^+}}{[K^+]_{\text{внутр}} P_{K^+} + [Na^+]_{\text{внутр}} P_{Na^+}} =$$

$$= \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{100[K^+]_{\text{наруж}} + [Na^+]_{\text{наруж}}}{100[K^+]_{\text{внутр}} + [Na^+]_{\text{внутр}}},$$

где P_{K^+} и P_{Na^+} — относительные проницаемости мембран для катионов K^+ и Na^+ ($P_{K^+} = 100P_{Na^+}$). Вычислите потенциал мембраны нервного волокна в состоянии покоя, которое характеризуется следующими концентрациями ионов (в ммоль/л): внутри клетки $[K^+] = 400$, $[Na^+] = 50$, снаружи клетки $[K^+] = 20$, $[Na^+] = 440$.

4. Один из способов получения KCl из сильвинита основан на том, что растворимости $NaCl$ и KCl по-разному зависят от температуры (см. рис. 7.3). Рассчитайте, сколько килограммов KCl и $NaCl$ выпадает из 1 т насыщенного раствора при охлаждении его от 323 до 293 К, пользуясь следующими данными:

Соль	KCl	$NaCl$
Растворимость, % (293 К)	25,4	26,4
Растворимость, % (323 К)	29,9	26,8

ЭЛЕМЕНТЫ IIA-ПОДГРУППЫ: БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ, РАДИЙ

Преобладание ковалентных связей в соединениях бериллия и ионных — в соединениях щелочно-земельных металлов.

Физические и химические свойства металлического бериллия. Бинарные соединения, образуемые бериллием, их строение и химические свойства.

Амфотерность оксида и гидроксида бериллия. Токсичность бериллия и его соединений.

Физические и химические свойства магния и кальция, их восстановительные свойства. Образование бинарных соединений магния и кальция путем синтеза из элементов.

Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} как важнейшие формы существования этих элементов в природе, свойства этих катионов.

Бинарные соединения и соли магния и кальция. Реакции бинарных соединений с водой.

Гидратированные катионы $Mg^{2+}(p)$ и $Ca^{2+}(p)$. Отличия в строении их первичных и вторичных гидратных сфер, их лабильность. Различия в растворимости солей магния и кальция и солей натрия и калия. Кристаллогидраты.

Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в ионном обмене.

Комплексные соединения магния и кальция с хелатообразующими лигандами.

Mg^{2+} и Ca^{2+} в живой клетке. Роль магния в хлорофилле.

Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в ферментативных реакциях, их регулятивные роли в клетке.

Магний и кальций как питательные компоненты почв. Их ионообменное поведение в почвах.

Магний- и кальцийсодержащие строительные и конструкционные материалы.

16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов IIA-подгруппы

Все элементы IIA-подгруппы бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra — металлы. Наибольшие отличия в химических свойствах от остальных элементов подгруппы проявляет элемент второго периода — бериллий. Для бериллия характерно образование соединений с ковалент-

ными связями, тогда как другие элементы IIA-подгруппы образуют соединения с преобладанием ионного характера связи. Магний также отличается по химическим свойствам от остальных элементов подгруппы, но эти отличия значительно меньше, чем отличия бериллия. Кальций, стронций, барий и радий часто объединяют под общим названием *щелочно-земельные металлы*. Их назвали так потому, что оксиды этих металлов по химическим свойствам занимают промежуточное положение между оксидами щелочных металлов и оксидами, которые раньше называли землями, например Al_2O_3 .

Распространение в природе. Как и щелочные металлы, все элементы подгруппы IIA встречаются в природе только в виде соединений.

Бериллий — редкий, но не рассеянный элемент. Он образует более 50 собственных минералов. Наибольшее значение из них имеет **берилл** (табл. 16.1). Разновидности берилла — драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор.

Таблица 16.1. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы IIA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
Be	$6 \cdot 10^{-4}$	Берилл $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$	Все соединения очень токсичны, ингибируют ферменты
Mg	2,35	Оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Хлорофилл, магний-белковые комплексы, Mg^{2+} . Фотосинтез, активация ферментов, стабилизация синтетических систем клетки
Ca	3,38	Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, кальций-белковые комплексы. Структурный компонент стенок клеток, костей и раковин
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Целестин SrSO_4 , стронцианит SrCO_3	Sr^{2+} накапливается в костях, избыток вреден
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Барит BaSO_4 , витерит BaCO_3	Ba^{2+} замещает K^+ , мускульный яд

Кальций и магний относятся к числу элементов с большими кларками.

Самые распространенные минералы литосферы, содержащие кальций и магний, — различные *силикаты*, например **оливин** $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$, **серпентин** $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, **диопсид** $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, **волластонит** $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, и *алюмосиликаты*, например **аворит** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Оба элемента образуют карбонатные минералы: **кальцит** CaCO_3 , **магнезит** MgCO_3 и **доломит** $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Из кальция состоят такие горные породы, как **известняк**, **мел** и **мрамор**, образующие огромные залежи. Существуют меловые холмы и горы, состоящие из известняка. Многие карбонатные горные породы являются биогенными. Они возникли из мелких кальцитовых кристаллов, входивших в состав скелетов и панцирей живших десятки миллионов лет назад животных и микроскопических водорослей. Крупные залежи образуют также такие содержащие магний минералы, как **бишофит** $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **карналлит** $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **эпсомит** $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и **каинит** $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Из кальцийсодержащих минералов промышленное значение имеют также **фосфорит** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, **апатиты** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl})$, **гипс** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и **флюорит** CaF_2 .

Продукты выветривания минералов кальция и магния всегда присутствуют в почве и природных водах. В отличие от щелочных металлов кальций и магний осаждаются в виде нерастворимых карбонатов, поэтому морская вода содержит в среднем 2,9% хлоридов щелочных металлов и лишь 0,62% солей щелочно-земельных металлов.

Стронций и барий значительно менее распространены, чем кальций и магний. В природе они встречаются в основном в виде карбонатов (SrCO_3 — **стронцианит** и BaCO_3 — **витерит**) и сульфатов (SrSO_4 — **целестин** и BaSO_4 — **барит**).

Радий очень редкий и рассеянный радиоактивный элемент. Самый долгоживущий из изотопов радия ^{226}Ra имеет период полураспада 1622 года. Кларк радия в земной коре $1 \cdot 10^{-10}\%$. Радий присутствует во всех урановых минералах. На 1 т урана в минералах приходится не более 0,34 г радия.

Свойства атомов. Общая электронная конфигурация валентных подуровней элементов IIА-подгруппы соответствует формуле ns^2 (табл. 16.2). Атомы s^2 -металлов сильнее удерживают валентные электроны, чем атомы щелочных металлов, так как их экранирующие электронные оболочки одинаковы, а за-

ряды ядер на единицу больше. Это отражается в гораздо более высоких значениях первой и второй энергий ионизации и существенно меньших радиусах атомов.

Таблица 16.2. Характеристики свойств элементов IIA-подгруппы

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Энергии ионизации, кДж/моль:					
I_1	900	738	590	550	503
I_2	1757	1451	1145	1064	965
I_3	14 844	7730	4941	4210	3600
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,0	0,95	0,89
Ионный радиус катиона M^{2+} , пм	59	86	114	132	149
Основные типы гибридизации	sp, sp^3			sp^3d^2	
Основные геометрические формы комплексных соединений	Тетраэдр			Октаэдр	
Металлический радиус, пм	111	160	197	215	221
Тип кристаллической решетки металла	Гексагональная плотнейшая упаковка		Кубическая гранецентрированная		Кубическая объемноцентрированная
Плотность, г/см ³	1,816	1,74	1,54	2,63	3,78
Температура плавления, °С	1287	650	842	768	727
Температура кипения, °С	2471	1105	1495	1390	1637

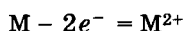
Атомы элементов IIА-подгруппы, превращаясь в катионы, теряют сразу два валентных электрона. Это объясняется близостью значений первой и второй энергий ионизации (I_2 не превышает I_1 более чем в два раза). Третья энергия ионизации у всех s^2 -металлов значительно больше второй (у бериллия — в 8,4 раза, у бария — в 3,7 раза). Затраты энергии на удаление третьего электрона не могут компенсироваться образованием химической связи, поэтому трехзарядных катионов у s^2 -металлов в химических соединениях не бывает.

Катионы бериллия, магния и щелочно-земельных металлов имеют электронные оболочки благородных газов и очень устойчивы. Они значительно меньше однозарядных катионов щелочных металлов.

Щелочно-земельные металлы — электроположительные элементы. По электроотрицательности они мало отличаются от щелочных металлов. Бериллий имеет такую же электроотрицательность, как и алюминий.

Металлическое состояние. В образовании металлической связи у s^2 -металлов участвуют по два валентных электрона от каждого атома, а не по одному, как это имеет место у щелочных металлов. Вследствие этого s^2 -металлы имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения, а также плотность и твердость. По твердости бериллий не отличается от стали, а барий — от свинца. В отличие от щелочных металлов элементы IIА-подгруппы имеют кристаллические решетки разных типов, поэтому у них нет такой однозначной зависимости физических свойств от размеров атомов (металлических радиусов) и зарядов ядер, которая характерна для щелочных металлов.

Химические свойства. *Элементы IIА-подгруппы — сильные восстановители.* При окислении их атомы теряют по два электрона и превращаются в двухзарядные катионы:



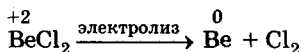
Окисляясь, металлы IIА-подгруппы, за исключением бериллия, образуют соединения с преобладанием ионной природы связи. Бериллий же образует соединения с существенным вкладом ковалентного характера связи даже с наиболее электроотрицательными элементами. Степень ионности химических связей закономерно возрастает в группе при движении от бериллия к радию.

Химические свойства соединений элементов ПА-подгруппы различаются в большей степени, чем у щелочных металлов, поэтому они рассматриваются по отдельности для бериллия, магния и кальция и остальных элементов подгруппы.

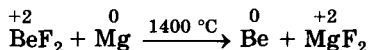
16.2. Бериллий

Металлическое состояние. Бериллий — хрупкий твердый металл светло-серого цвета. При хранении на воздухе он покрывается плотной оксидной пленкой, предотвращающей дальнейшее окисление и взаимодействие с водой (даже горячей).

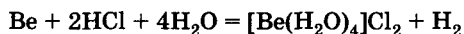
Получение. Исходным сырьем для получения металлического бериллия служит минерал берилл. В результате химической обработки из берилла получают хлорид или фторид бериллия. BeCl_2 подвергают электролизу в расплавленном состоянии:



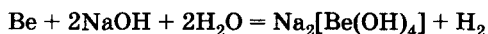
Из BeF_2 бериллий получают в результате магнийтермического восстановления:



Химические свойства. Бериллий — амфотерный элемент. Он реагирует не только с кислотами, но и с сильными основаниями. При этом в кислых растворах образуется комплексный катион тетрааквабериллия(II) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:

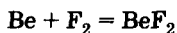


а в щелочных растворах — комплексный тетрагидроксобериллат(II)-ион $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Эти комплексные ионы имеют форму тетраэдров, электронные орбитали атома бериллия в них находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

Бинарные соединения. При комнатной температуре бериллий взаимодействует с фтором, образуя фторид бериллия:



При нагревании он реагирует с остальными галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и бором, образуя со-

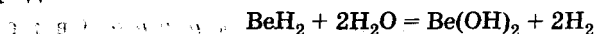
Таблица 16.3. Бинарные соединения бериллия и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

				(BeH ₂) _n (ам)* +116
ВеВ ₂ (к) -65	Ве ₂ С (к) -88,3	Ве ₃ N ₂ (к) -538	ВеО (к) -578	(ВеF ₂) _n (к) -987
—	—	Ве ₃ P ₂ (к) < 0	ВеS (к) -233	(ВеCl ₂) _n (к) -446

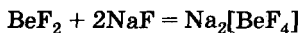
* Гидрид бериллия — аморфное вещество.

ответствующие бинарные соединения (табл. 16.3). В отличие от остальных элементов ПА-подгруппы бериллий не реагирует с водородом и кремнием.

Гидрид. Гидрид бериллия — полимер с трехцентровыми связями Ве—Н—Ве, аналогичными связям в диборане (см. рис. 11.20). В полимерном (ВеН₂)_n каждый атом бериллия связан с четырьмя атомами водорода. При взаимодействии с водой гидрид бериллия разлагается с выделением водорода:



Галогениды. Известны соединения бериллия со всеми галогенами. Энергия связи Ве—Г (где Г = F, Cl, Br, I) уменьшается при переходе от фторида к иодиду. В газообразном состоянии молекулы ВеF₂ и ВеCl₂ имеют линейное строение (см. рис. 11.11). Электронные орбитали атома бериллия в этих молекулах находятся в состоянии sp-гибридизации. Структура твердого фторида бериллия состоит из тетраэдров ВеF₄, связанных через вершины. При сплавлении с фторидами щелочных металлов ВеF₂ образует комплексные соединения:



тетрафторобериллат(II) натрия

Фторид бериллия хорошо растворим в воде. Гидролизу подвергается только при нагревании раствора или при добавлении в него щелочи.

Хлорид бериллия в твердом состоянии образует цепочечную структуру, в которой каждый атом Ве связан с четырьмя атомами хлора (рис. 16.1). При растворении в воде ВеCl₂, ВеBr₂ и ВеI₂ подвергаются гидролизу по катиону.

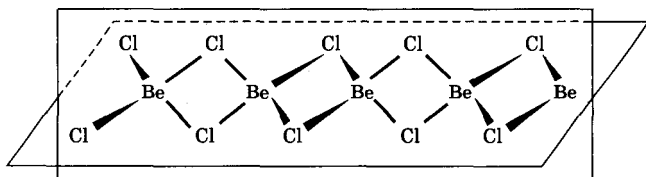
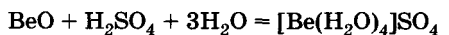
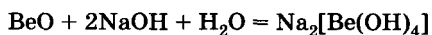


Рис. 16.1. Структура полимерного BeCl_2

Оксид. Бесцветный кристаллический оксид бериллия BeO практически нерастворим в воде. В отличие от оксидов других элементов IIА-подгруппы *оксид бериллия* — *амфотерный оксид*. Он взаимодействует как с кислотами, так и с сильными основаниями:



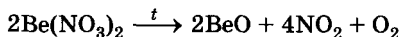
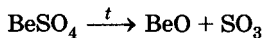
сульфат тетра-
аквабериллия(II)



тетрагидроксо-
бериллат(II) натрия

Гидроксид бериллия. При добавлении гидроксида натрия или аммиака к растворам солей бериллия образуется осадок $\text{Be}(\text{OH})_2$. В отличие от гидроксидов других элементов IIА-подгруппы *гидроксид бериллия* — *амфотерное основание*. Свежеосажденный $\text{Be}(\text{OH})_2$ реагирует как с кислотами, так и с сильными основаниями.

Соли кислородсодержащих кислот. Карбонат бериллия BeCO_3 неустойчив и разлагается при нагревании до 100°C . Гидрокарбонат бериллия не существует. Сульфат и нитрат бериллия при обычных условиях существуют в виде кристаллогидратов $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При высоких температурах обе соли разлагаются:



Растворы солей бериллия имеют кислую реакцию в результате гидролиза по катиону. При гидролизе образуются многоядерные соединения, в которых каждый атом бериллия имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода.

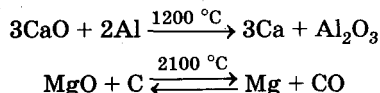
Применение. Металлический бериллий используется в ядерных реакторах, самолетостроении и главным образом в космической технике, где незаменимо присущее ему сочетание малой плотности, очень высокой теплопроводности, прочности и коррозионной стойкости.

Все соединения бериллия, а также содержащая бериллий пыль, очень токсичны. Они вызывают аллергические и онкологические заболевания. Be^{2+} ингибирует ферменты типа фосфатазы, а также ферменты, активируемые Mg^{2+} и K^+ . Доза бериллия в миллион раз меньшая, чем масса тела, может стать причиной смерти.

16.3. Магний и кальций

Металлическое состояние. Магний и кальций — серебристые металлы, существенно более твердые, чем щелочные металлы, но более мягкие и пластичные, чем бериллий. При хранении на воздухе магний сохраняет тусклый металлический блеск, потому что покрывается прочной оксидной пленкой, защищающей его при комнатной температуре от дальнейшего окисления и от взаимодействия с водой. Кальций на воздухе быстро теряет блеск, так как образующийся оксид кальция взаимодействует с парами воды и не защищает его от окисления. *Магний и кальций — сильные восстановители.*

Получение. В промышленности магний и кальций получают либо электролизом расплавов обезвоженных хлоридов, либо восстановлением из оксидов при высоких температурах:



Последняя реакция обратима. Для предотвращения протекания обратной реакции смесь паров магния и оксида углерода(II) при выходе из зоны реакции быстро охлаждают инертным газом.

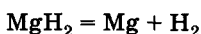
Бинарные соединения. Вследствие высокой химической активности магния и кальция подавляющее большинство их бинарных соединений можно получить прямым синтезом из простых веществ (табл. 16.4). Реакции с участием магния протекают менее интенсивно. Бинарные соединения кальция обладают ионными свойствами, а бинарные соединения магния занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями.

Гидриды. Кальций при нагревании реагирует с водородом с образованием ионного гидрида кальция CaH_2 . Магний тоже взаимодействует с водородом, но очень медленно даже при высокой температуре и повышенном давлении. При этом образуется гидрид магния MgH_2 , который по свойствам и природе химической связи занимает промежуточное положение между ионными

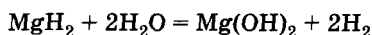
Таблица 16.4. Бинарные соединения магния, кальция и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

				MgH ₂ (к) -36,7
MgB ₂ (к) -100,3	MgC ₂ (к) -84,5	Mg ₃ N ₂ (к) -401	MgO (к) -569	MgF ₂ (к) -1071
	Mg ₂ Si (к) -76,2	Mg ₃ P ₂ (к) -487,5	MgS (к) -341	MgCl ₂ (к) -592
				CaH ₂ (к) -136
	CaC ₂ (к) -67	Ca ₃ N ₂ (к) -369	CaO (к) -604	CaF ₂ (к) -1176
	Ca ₂ Si (к) -209	Ca ₃ P ₂ (к) -543	CaS (к) -477	CaCl ₂ (к) -749

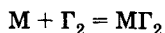
и ковалентными гидридами. Гидрид кальция устойчив при нагревании. Гидрид магния разлагается при нагревании до 280 °С:



С водой и другими соединениями, способными отщеплять протон, MgH₂ реагирует менее энергично, чем CaH₂:



Галогениды. Магний и кальций взаимодействуют с галогенами с образованием галогенидов:



где Г = F, Cl, Br, I. Все галогениды магния и кальция — бесцветные кристаллические вещества.

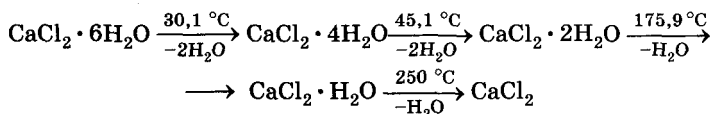
Фториды магния и кальция — малорастворимые соединения. Их кристаллы не содержат кристаллизационной воды. Они относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих фторидов (табл. 16.5). В парах присутствуют линейные молекулы MgF₂ и уголковые молекулы CaF₂.

Таблица 16.5. Свойства фторидов магния и кальция

Показатель	MgF ₂	CaF ₂
Температура плавления, °С	1263	1418
Температура кипения, °С	2272	2530
Растворимость, моль/1000 г Н ₂ О	2,1 · 10 ⁻³	2,1 · 10 ⁻⁴

В природе фторид кальция образует минерал **флюорит** (плавиковый шпат), который используют в качестве сырья для получения фтороводорода и элементного фтора.

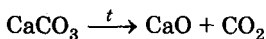
Хлориды, бромиды и иодиды магния и кальция очень хорошо растворимы в воде. Кристаллизуясь из водных растворов при комнатной температуре, они образуют гексагидраты $Mg_2 \cdot 6H_2O$, например $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидраты при нагревании теряют воду. Процесс этот происходит в несколько этапов, например, обезвоживание гексагидрата хлорида кальция можно изобразить следующей схемой:



При обезвоживании галогениды частично гидролизуются. Не содержащие кристаллизационной воды галогениды магния и кальция (кроме фторидов) гигроскопичны: поглощают пары воды из воздуха. Безводные галогениды термически устойчивы.

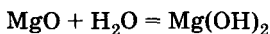
Обезвоженный $CaCl_2$ используют для осушки газов и жидкостей. Растворы $CaCl_2$ и $MgCl_2$ замерзают при значительно более низких температурах, чем чистая вода; на этом основано использование их в качестве средства против обледенения. Растворы $CaCl_2$ используют как лекарство при аллергических заболеваниях, кровотечениях и т. п.

Оксиды. Кальций интенсивно взаимодействует с кислородом при комнатной температуре. При нагревании он сгорает. Магний при обычных условиях защищен от окисления оксидной пленкой. Он сгорает только после ее разрушения при $600^\circ C$. При горении на воздухе наряду с оксидами MO образуются нитриды M_3N_2 . В промышленности MgO и CaO получают прокаливанием карбонатов:

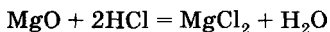


Особо чистые оксиды обоих металлов можно получить при прокаливании нитратов. **Оксид магния** (жженая магнезия) и **оксид кальция** (негашеная известь) — тугоплавкие бесцветные кристаллы.

Оксиды магния и кальция — основные оксиды. При взаимодействии их с водой образуются гидроксиды:

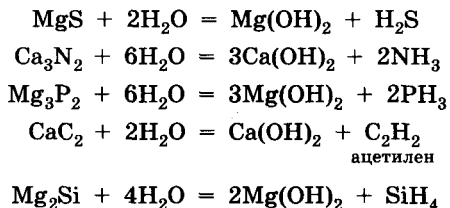


Реагируя с кислотами, MgO и CaO дают соли:



Оксиды магния и кальция находят широкое применение в химической промышленности и строительстве. Оксид магния применяют в медицине для понижения кислотности желудочного сока.

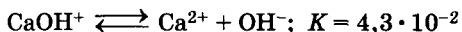
Сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды и силициды. Эти бинарные соединения магния и кальция при взаимодействии с водой гидролизуются:



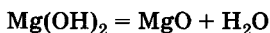
Гидроксиды. Гидроксиды обоих металлов — бесцветные кристаллические вещества, малорастворимые в воде. *Гидроксид магния* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабое основание. *Гидроксид кальция* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сильное основание лишь по первой ступени диссоциации:



Диссоциация по второй ступени, т. е. диссоциация катиона CaOH^+ , происходит по механизму слабого электролита:



При нагревании гидроксиды магния и кальция разлагаются:



Оба гидроксида взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами.

Соли. Соли щелочно-земельных металлов и магния, подобно солям щелочных металлов, бесцветны, если окраска не обусловлена анионами. В отличие от солей щелочных металлов многие соли магния и кальция малорастворимы (табл. 16.6): это фториды и соли с двух- и трехзарядными анионами.

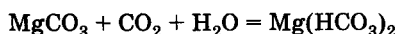
Растворимые соли щелочно-земельных металлов выделяют из водных растворов почти всегда в виде кристаллогидратов. Многие из них содержат по 6 молекул воды. У других кристаллогидратов число молекул воды иное — 2, 4, 8 и даже 12 и может изменяться с температурой.

Карбонаты. В природе карбонат кальция образует два минерала, различающихся структурами кристаллических решеток: широко распространенный **кальцит** и реже встречающийся **арagonит**. Оба минерала не содержат кристаллизационной во-

Таблица 166. Растворимость некоторых солей магния и кальция (моль/1000 г H₂O), 25 °С

Соли	Растворимость солей		Соли	Растворимость солей	
	Mg ²⁺	Ca ²⁺		Mg ²⁺	Ca ²⁺
Фториды MF ₂	1,3 · 10 ⁻³	2,2 · 10 ⁻⁴	Гидрокарбонаты M(HCO ₃) ₂	0,9	2,7 · 10 ⁻²
Хлориды MCl ₂	5,81	7,93	Карбонаты MCO ₃	4,5 · 10 ⁻³	7,1 · 10 ⁻⁵
Бромиды MBr ₂	5,61	7,65	Сульфаты MSO ₄	3,10	1,2 · 10 ⁻²
Иодиды MI ₂	5,25	7,35	Дигидрофосфаты M(H ₂ PO ₄) ₂	0,6	0,6
Нитраты M(NO ₃) ₂	2,93	8,42	Гидрофосфаты MНPO ₄	9,2 · 10 ⁻⁴	7,9 · 10 ⁻⁴
Перхлораты M(ClO ₄) ₂	4,48	7,89	Фосфаты M ₃ (PO ₄) ₂	5,9 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ⁻⁶

ды. Карбонат магния в отличие от CaCO₃, кроме безводного минерала магнезита MgCO₃, образует минералы, в состав которых входит кристаллизационная вода: лансфордит MgCO₃ · 5H₂O и несквегонит MgCO₃ · 3H₂O. Безводные карбонаты магния и кальция — малорастворимые вещества, причем растворимость CaCO₃ существенно меньше растворимости MgCO₃. Если вода содержит углекислый газ, обе соли растворяются с образованием гидрокарбонатов, существующих только в водных растворах:



При прокаливании MgCO₃ и CaCO₃ разлагаются с образованием оксида соответствующего металла и оксида углерода(IV).

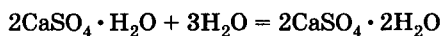
Нитраты. Эти соли магния и кальция хорошо растворимы. При обычных условиях они выделяются из растворов в виде кристаллогидратов Mg(NO₃)₂ · 6H₂O и Ca(NO₃)₂ · 4H₂O. Безводные соли при нагревании разлагаются с выделением кислорода, оксида азота(IV) и оксида соответствующего металла:



Сульфаты. В природе сульфат магния MgSO₄ существует в виде нескольких минералов. Все они содержат кристаллизационную воду как, например, эпсомит (горькая соль) MgSO₄ ·

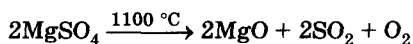
• $7\text{H}_2\text{O}$. Безводный сульфат магния можно получить из кристаллогидратов при нагревании до 320°C . С некоторыми солями щелочных металлов MgSO_4 образует двойные соли, многие из которых встречаются в природе и представляют собой минералы, например, карналлит и каинит. Сульфат-ион SO_4^{2-} и катион Mg^{2+} образуют комплексное соединение, поэтому сульфат магния хорошо растворяется в воде.

Сульфат кальция в отличие от сульфата магния образует в природе не только кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), но и не содержащий кристаллизационной воды минерал ангидрит. При нагревании до 120°C гипс частично теряет воду и превращается в $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кашица, приготовленная из $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и воды, быстро затвердевает в результате протекания реакции



Сульфат кальция — малорастворимая соль.

При температурах порядка 1000°C безводные сульфаты обо-их металлов разлагаются



Фосфаты. В сельском хозяйстве в качестве фосфорных удобрений используют фосфаты кальция: **ортофосфат** $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, **гидроортофосфат** CaHPO_4 , **дигидроортофосфат** $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. В этом ряду увеличивается растворимость солей. Кислые соли могут образовывать кристаллогидраты: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

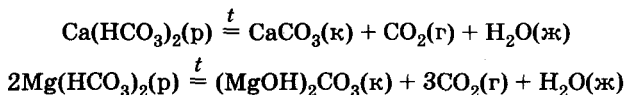
Фосфаты магния не находят такого широкого применения как фосфаты кальция вследствие дороговизны их производства. В небольших количествах в качестве удобрения используют малорастворимый ортофосфат магния-аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который содержит сразу три питательных элемента: азот, фосфор и магний.

Жесткость воды. Это свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

При использовании жесткой воды в системах горячего водоснабжения образуются осадки нерастворимых солей кальция и магния (накипь). При мойке и стирке в жесткой воде резко возрастает расход моющих средств и мыла, так как они расходуются на образование нерастворимых солей кальция и магния.

Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалента на литр (ммоль/л). Суммарная молярная концентрация эквивалента катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль/л) называется *общей жесткостью*. Различают воду *мягкую* (жесткость < 2 ммоль/л),

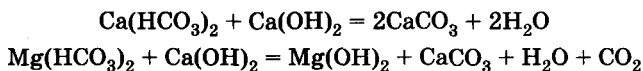
средней жесткости (жесткость 2—10 ммоль/л) и *жесткую* (жесткость > 10 ммоль/л). Общая жесткость складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной). *Карбонатная жесткость* обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Ее можно устранить кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты разлагаются, а кальций и магний выпадают в осадок в виде нерастворимых солей:



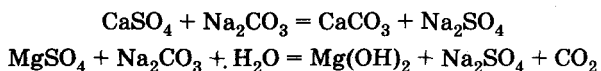
Некарбонатная жесткость вызвана наличием сульфатов, хлоридов и нитратов кальция и магния.

Общую жесткость воды обычно устраняют либо использованием реагентов, вызывающих осаждение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде нерастворимых солей, либо ионным обменом этих катионов на Na^+ или H^+ на катионитах.

Для умягчения воды чаще других реагентов используют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 . При использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличивается рН воды и происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона HCO_3^- :



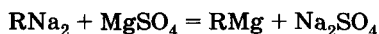
При использовании карбоната натрия (соды) происходят реакции:



При умягчении воды методом ионного обмена используют синтетические катиониты, полимерный каркас которых несет активные сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$. При пропускании жесткой воды через слой такого катионита в Н-форме (RH_2) катионы H^+ замещаются катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Часто используют катиониты в натриевой форме RNa_2 , т. е. смолы, в которых активные группы вместо катионов H^+ содержат Na^+ :



В результате этих реакций катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} удаляются из раствора, а их место занимают не вызывающие жесткость воды Na^+ или H^+ .

16.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен

Гидратированные катионы. Во многом гидратированные двухзарядные катионы M^{2+} близки по своим свойствам к катионам щелочных металлов (табл. 16.7). Основные отличия состоят в образовании двух гидратных оболочек, гораздо больших абсолютных значениях $\Delta H_{\text{гидратации}}$ и $\Delta G_{\text{гидратации}}$ и меньшей лабильности.

Благодаря малому радиусу катион бериллия прочно связывает четыре ближайшие молекулы воды. Его первичная гидратная оболочка представляет собой комплексный катион тетрааквабериллия(II) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Катион Mg^{2+} удерживает воду в первичной гидратной оболочке менее прочно, чем Be^{2+} , но гораздо сильнее, чем катионы щелочно-земельных металлов. Энергия гидратации Mg^{2+} достаточно велика для того, чтобы соли магния выделялись из водных растворов в виде кристаллогидратов, в которых сохраняется устойчивая гидратная оболочка из шести молекул воды. Вторичные гидратные оболочки Be^{2+} и Mg^{2+} велики по размерам: радиусы гидратированных катионов бериллия и магния гораздо больше радиусов гидратированных катионов щелочных металлов (сравни табл. 15.6 и 16.7). Среднее время жизни молекулы воды в гидратных оболочках Mg^{2+} и Be^{2+} на несколько порядков больше, чем у Li^+ и Na^+ (см. рис. 15.2).

Таблица 16.7. Характеристики гидратированных катионов Be^{2+} , Mg^{2+} и щелочно-земельных металлов

Характеристика	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Ионный радиус, пм	59	86	114	132	149
Координационные числа первичной гидратной сферы	4	6	6; 8	6; 8	6; 8
Радиус гидратированного иона M^{2+} , пм	460	440	420	420	410
Среднее время жизни молекулы H_2O в гидратной оболочке катиона, с	10^{-2}	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-2599	-2048	-1702	-1572	-1418
$\Delta G_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-2516	-1959	-1634	-1510	-1265

Начиная с кальция, сходство гидратированных катионов щелочно-земельных и щелочных металлов возрастает. Катион Ca^{2+} имеет первичную гидратную оболочку, в которой может быть от 6 до 8 молекул воды. Среднее время жизни молекулы H_2O в гидратных оболочках Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} намного меньше, чем у Mg^{2+} .

Комплексные соединения. Катионы элементов IIА-подгруппы, имея заряд +2 и меньшие ионные радиусы, чем катионы щелочных металлов, образуют довольно многочисленные комплексные соединения с лигандами, имеющими донорные атомы кислорода и азота (табл. 16.8). Наиболее прочные комплексные соединения катионы магния и щелочно-земельных металлов образуют с этилендиаминтетраацетат-ионом. Комплексные соединения с другими лигандами, включая лиганды-ионофоры типа краун-эфиров, имеют сравнительно мало различающиеся значения констант устойчивости. Некоторые комплексные соединения мало растворимы в воде. Но и высо-

Таблица 16.8. Значения $\lg K_{1, \text{уст}}$ комплексных соединений магния и щелочно-земельных металлов при 25 °С

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{1, \text{уст}}$ для			
		Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Оксалат-ион $^{-}\text{OOC}-\text{COO}^{-}$	2 донорных атома O, 1 хелатный цикл	3,43	3,00	2,54	2,31
Глицинат-ион $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^{-}$	1 донорный атом O, 1 донорный атом N, 1 хелатный цикл	3,44	0,90	1,38	0,77
Цитрат-ион $\text{HOC}(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_3^{-}$	3 донорных атома O, 2 хелатных цикла	3,96	4,68	2,90	2,89
Этилендиаминтетраацетат-ион	4 донорных O, 2 донорных N, 5 хелатных циклов	8,69	10,59	8,63	7,76
Дициклогексил-18-краун-6	6 донорных O, 6 хелатных циклов	—	—	3,24	3,57
Валиномицин (в метаноле)	Сложная структура	1,20	2,95	2,65	3,34

кая растворимость и высокая прочность менее важны для биологических систем, чем высокая лабильность, которой обладают все комплексы щелочно-земельных металлов, так как их координационные связи имеют преимущественно ионный характер.

Ионный обмен. При взаимодействии с ионообменниками, в том числе и с ионообменниками, входящими в состав почвенного поглощающего комплекса, гидратированные катионы кальция и других щелочно-земельных металлов, имеющие меньшие размеры, удерживаются прочнее, чем гидратированный катион магния, радиус гидратной оболочки которого больше. Электростатическое взаимодействие двухзарядных катионов M^{2+} с ионообменниками является более сильным, чем взаимодействие однозарядных катионов щелочных металлов (см. гл. 15).

16.5. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве

Магний и кальций в живой клетке. Магний и кальций относятся к числу биогенных макроэлементов. Физиологические функции катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} основаны на комплексообразовании с разнообразными биолигандами. Средние по прочности и лабильные координационные связи позволяют катионам Mg^{2+} и Ca^{2+} изменять пространственное расположение O- и N-донорных групп биологических лигандов и тем самым переводить эти вещества в состояние, обеспечивающее протекание важнейших биохимических процессов. Так активируются и дезактивируются многие ферменты.

Роли катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в живой клетке вместе с тем различны, так как они обладают различными координационными возможностями. Обладающий меньшим радиусом Mg^{2+} образует более компактную и почти всегда октаэдрическую координационную сферу. Белки часто проявляют недостаточную конформационную гибкость и не могут насытить все шесть координационных позиций Mg^{2+} своими донорными группами. Катион Ca^{2+} крупнее и может координировать не только шесть, но и семь и даже восемь донорных атомов белков, от молекул которых поэтому требуется меньшая пластичность.

Магний особенно известен как активатор киназ — ферментов, связанных с превращениями фосфатов. Кроме того, катионы магния эффективно стабилизируют двойную спираль ДНК. Раскручивание спирали может возникнуть из-за отталкивания

между отрицательно заряженными фосфатными группами. Связывание катионов Mg^{2+} с фосфатными группами нейтрализует их заряд и стабилизирует двойную спираль ДНК.

Благодаря избирательному действию клеточной мембраны концентрация катионов Mg^{2+} внутри клетки значительно выше, чем вне ее. И наоборот, концентрация кальция внутри клетки в тысячу раз меньше, чем снаружи. Увеличение концентрации катионов Ca^{2+} во внутриклеточном растворе инициирует ряд биохимических и физиологических процессов: сокращение мышечных волокон, передача нервного импульса от одного нейрона к другому, свертывание крови, выделение гормонов. Следует отметить, что повышения концентраций катионов Ca^{2+} в клетке кратковременны. Если бы концентрация кальция внутри клетки была высокой постоянно, то клетка погибла бы в результате взаимодействия катионов Ca^{2+} с фосфат-ионами и образования нерастворимого кристаллического гидроксилapatита.

Магний и кальций в растениях и животных. В биохимии растений особую роль играет комплексное соединение магния — хлорофилл (см. рис. 13.3, б). Хлорофилл — важнейшая часть фотосинтетического аппарата растительной клетки. Координационные связи между донорными атомами азота порфиринового цикла и катионом магния в хлорофилле не очень прочны, поскольку не реализуется максимально возможное для магния координационное число 6. Поэтому Mg^{2+} может быть замещен другими двухзарядными катионами — Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а также двумя катионами H^+ . Однако ни один из этих катионов, внедренных в хлорофилл, не может повторить координационное поведение Mg^{2+} . Комплексные соединения порфиринового цикла с другими катионами не обеспечивают фотосинтетическую активность хлоропласта. При недостатке магния в почве у растений возникает эндемическое заболевание — *хлороз*.

С обменом кальция в организмах человека и животных связано функционирование многочисленных белков и ферментов. Наличие кальция в достаточных концентрациях необходимо для нормального действия всех этапов каскада свертывания крови, регуляции мембранного потенциала клеток и тонуса сосудов.

Нарушения баланса кальция в организме приводят к многочисленным заболеваниям. Замедление поступления кальция в костную ткань вызывает деформацию костей у взрослых и рахит у детей. Плохая растворимость солей Ca^{2+} может приводить

к обызвествлению стенок кровеносных сосудов, к образованию камней в почках.

Малорастворимые соли кальция играют роль конструкционного материала в организмах растений и животных. Мельчайшие кристаллы гидроксилapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ — неорганические компоненты скелета позвоночных. Минеральной основой клеточных стенок растений, панцирей моллюсков, скорлупы яиц служит карбонат кальция CaCO_3 .

Катион магния активирует ферменты, участвующие в переносе фосфатных групп, синтезе и распаде АТФ, превращении многих витаминов, в частности B_6 , в активные коферменты. Магний чрезвычайно важен для нормального функционирования нервной системы. Одна из его важнейших функций — торможение процессов возбуждения в коре головного мозга — связана со способностью образовывать комплексные соединения с возбуждающими центральную нервную систему аминокислотами: аспарагиновой, глутаминовой и глицином.

Дефицит магния снижает устойчивость организмов к инфекциям, стрессовым ситуациям и острым нарушениям мозгового кровообращения.

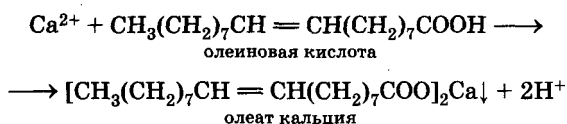
Магний и кальций в питании человека и кормлении животных. Масса кальция, содержащегося в организме человека, превышает 1 кг, из них 980 г сосредоточено в составе скелета. Содержание магния существенно меньше — около 20 г.

Для восполнения метаболических потерь взрослый человек должен в день потреблять не менее 5 г кальция и 0,5 г магния. Основная часть кальция и магния поступает в организмы человека и животных в составе пищевых продуктов и кормов, где они содержатся в виде малорастворимых солей, а также с питьевой водой, где они присутствуют в виде растворимых солей. В качестве кальциевых добавок к кормам сельскохозяйственных животных используют кормовой мел, ракушечную крупу из раковин моллюсков, известняковый туф, травертины (отложения источников минеральных вод), яичную скорлупу. Все эти добавки содержат кальций главным образом в виде карбоната CaCO_3 . В кислой среде желудка фосфаты и другие малорастворимые соли магния и кальция растворяются. Всасывание кальция и магния происходит в кишечнике. Природный механизм, поддерживающий баланс кальция в организмах, очень сложен.

Особую роль в процессах всасывания кальция играет специфический кальцийсвязывающий белок, синтез которого в слизистой оболочке кишечника зависит от производных ви-

тамина D. Интенсивность всасывания зависит также от возрастающей в присутствии витамина D активности фермента — кальцийзависимой АТФ-азы. Желчь образует с катионами Ca^{2+} растворимые комплексные соединения, легко проходящие через липидные мембраны, что также способствует всасыванию кальция в кишечнике. Всасывание кальция усиливается также под влиянием гормона роста, инсулина, сахаров, аминокислот, лимонной кислоты.

Повышенное содержание жирных кислот в пище человека и рационах сельскохозяйственных животных приводит к образованию нерастворимых солей кальция, которые выводятся из организмов:



Препятствуют всасыванию кальция гормоны щитовидной железы кальцитонин и тироксин, вырабатываемые надпочечниками гормоны глюкокортикоиды и адреналин, щавелевая кислота, фитин и избыточное содержание фосфат-ионов.

Всасывание магния в пищеварительном тракте происходит с участием фермента магнийактивируемой АТФ-азы. Это менее интенсивный процесс по сравнению с всасыванием кальция.

Ресурсы и круговороты магния и кальция в природе. Так как кларки магния и кальция очень велики (см. табл. 16.1), их ресурсы практически не ограничены. Масштабы круговоротов этих элементов оцениваются их речными стоками, составляющими $5 \cdot 10^8$ т/год Ca^{2+} и $1,2 \cdot 10^8$ т/год Mg^{2+} .

Первичным источником кальция и магния служат силикатные и алюмосиликатные горные породы. В результате выветривания соли этих металлов растворяются в природных водах, из которых усваиваются растениями и животными. Значительны и техногенные источники кальция и магния. Это содержащие кальций фосфорные удобрения, средства химической мелиорации почв: CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, используемые для борьбы с обледенением MgCl_2 и CaCl_2 . В условиях влажного климата катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} вымываются из почвы и выносятся реками в моря и океаны. Морские организмы (моллюски, кораллы, планктон) используют главным образом кальций для построения раковин, скелетов и панцирей, из которых за десятки миллионов лет образовались карбонатные породы. Из карбонатных горных пород кальций и магний переходят в растворенное

состояние в виде гидрокарбонатов под действием воды, содержащей растворенный углекислый газ.

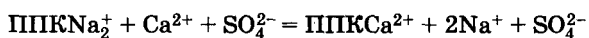
Магний и кальций в почвах. Среднее содержание кальция в почвах составляет 1,37%, а магния равно 0,63%. Растения довольно часто испытывают недостаток усвояемого магния в почве, поэтому возникает потребность во внесении *магневых удобрений*. Наиболее распространенными из них являются: доломитовая мука, серпентиновая мука, жженая магнезия, эпсомит, технический фосфат магния и аммония, калимагнезия, карналлит, каинит.

Соли магния и кальция вносят в почвы для *химической мелиорации*. Целями химической мелиорации являются устранение избыточной кислотности почв, вредной для многих сельскохозяйственных культур (известкование), и устранение избыточной щелочности почв (гипсование).

Известкование основано на взаимодействии CaCO_3 с катионами H^+ почвенного поглощающего комплекса (ППК):



Гипсование сводится к внесению в почву гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вследствие его довольно высокой растворимости (0,02 моль/л) протекает реакция



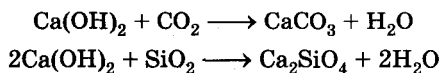
Хорошо растворимый сульфат натрия вымывается из почвы.

Соединения магния и кальция в строительстве. Соединения кальция и магния широко используют в строительстве в качестве конструкционных (известняк), отделочных (мрамор) и вяжущих материалов (цемент, известь, гипс).

Самый важный из вяжущих материалов — *цемент*, который получают при спекании во вращающихся печах из смеси известняка CaCO_3 и глины (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). После обжига продукт спекания измельчают в тонкий порошок.

Обычный цемент (портландцемент) содержит ~60% CaO с примесями MgO , ~20% SiO_2 , 10% Al_2O_3 и 10% CaSO_4 и других веществ. На его основе готовят строительные растворы, т. е. смеси цемента с песком и водой, и бетоны, которые содержат, кроме того, много гравия. При замешивании с водой из оксидов образуются высокомолекулярные алюмосиликаты, в которых катионы Ca^{2+} связаны в среднем с двумя молекулами H_2O каждый. В результате реакции «схватывания» строительные растворы и бетоны приобретают камнеобразное состояние.

С древности в качестве вяжущего материала используется *известковый раствор* — смесь гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка SiO_2 и воды. Он твердеет в результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 воздуха и SiO_2 песка:



16.6. Стронций, барий и радий

Стронций и барий. По химическим свойствам стронций и барий очень близки к кальцию. Почвы содержат $2 \cdot 10^{-3}\%$ стронция и $5 \cdot 10^{-2}\%$ бария. Среднее содержание этих элементов в живом веществе: стронция $2 \cdot 10^{-3}\%$, бария $3 \cdot 10^{-3}\%$.

Металлические стронций и барий благодаря их высокой химической активности используют в качестве газопоглотителей (геттеров) в электровакуумной технике. Их свойства как сильных восстановителей нашли применение в металлургии, где их используют в качестве раскислителей — веществ, активно соединяющихся с кислородом. Оба металла используют в качестве легирующих добавок к сплавам.

Соединения стронция вводят в состав специальных стекол и в фосфоресцирующие составы. Соли стронция применяют для лечения кожных болезней. Соли обоих металлов входят в пиротехнические составы: хлорид и нитрат стронция дают в фейерверке карминово-красные огни, а нитрат и хлорат бария — зеленые. Практически нерастворимый в воде и не пропускающий рентгеновские лучи сульфат бария находит применение в рентгенотехнике. Эта соль имеет белый цвет, ее используют для получения белой краски — литопона.

В костях скелета человека в норме содержится 0,3 г стронция, и это не представляет никакой опасности. Однако при загрязнении окружающей среды солями стронция его содержание в организме может достигать опасных пределов. В этом случае поражаются костная ткань, печень и кровь. В организме стронций вытесняет цинк из соединений с белками и усиливает до патологического уровня выделение азота, серы и фосфора.

Особую опасность представляет накопление в организме радиоактивного изотопа ^{90}Sr , содержание которого в природе возрастает во время испытаний ядерного оружия и при авариях на атомных электростанциях.

Растворимые соединения бария токсичны. Это объясняется тем, что вследствие близости ионных радиусов Ba^{2+} и K^+ катион бария может замещать катион калия в биологически активных соединениях, не выполняя его функцию.

Радий. В течение нескольких десятилетий после его открытия в 1898 г. радий был практически единственным радиоактивным элементом, использовавшимся в медицине и промышленности. В настоящее время он практически полностью вытеснен искусственно получаемыми радиоактивными изотопами других элементов. Все соединения радия токсичны. Следы радия можно обнаружить в литосфере, гидросфере и биосфере. Вода рек, морей и океанов содержит 10^{-13} г/л радия. Массовая доля радия в растениях составляет $10^{-12}\%$, в животных равна $10^{-13}\%$. Главными техногенными источниками радия являются производства фосфорных удобрений, цемента и сжигание углей.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Фосфид магния используют для борьбы с вредителями зерна. Объясните, почему это бинарное соединение обладает пестицидным действием только во влажных помещениях. Приведите соответствующее уравнение реакции.
2. Запишите формулу комплексного соединения, которое называется тетрафторобериллат(II) калия. Укажите внешнюю и внутреннюю координационные сферы, координационное число бериллия, заряд комплексного аниона. Напишите уравнения реакций диссоциации этого соединения.
3. Для улучшения хранимости хлебных изделий и сыра используют пропионат кальция, обладающий фунгиостатическим и бактериостатическим действием. Напишите уравнения диссоциации и гидролиза этой соли.
4. Почему именно природные карбонаты (известняк, доломит) используют для устранения избыточной кислотности почв?
5. В ФРГ жесткость воды измеряют в немецких градусах жесткости. 1° жесткости соответствует 0,01 г CaO в 1 л воды. Переведите немецкий градус жесткости в ммоль/л.
6. Почему кальций, а не магний играет главную роль в регуляции многих биохимических процессов клетки?

ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ПОДГРУППЫ: БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ



Отличие электронного строения атомов бора и алюминия от строения других элементов подгруппы. Преобладание ковалентного характера связей в соединениях бора и двойственный ионно-ковалентный характер связей алюминия.

Физические и химические свойства элементного бора. Термодинамика образования бинарных соединений бора, их строение и химические свойства.

Кислородсодержащие соединения бора: оксид, борные кислоты, их соли.

Физические и химические свойства металлического алюминия. Термодинамика образования бинарных соединений алюминия из простых веществ, важнейшие химические свойства бинарных соединений алюминия.

Оксиды и гидроксиды алюминия, разнообразие их строения, амфотерность этих соединений, реакции их взаимного превращения.

Аквацион Al^{3+} , особенности его строения и поведения в растворах. Соли алюминия, их кристаллогидраты, растворимость в воде и гидролиз. Комплексные соединения алюминия, их устойчивость в водных растворах.

Бор и алюминий в биосистемах.

17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов IIIA-подгруппы

В отличие от рассмотренных ранее IA- и IIA-подгрупп, образованных только металлами, в состав IIIA-подгруппы наряду с металлами алюминием Al, галлием Ga, индием In и таллием Tl входит и неметалл — бор B. Это проявление быстрого нарастания неметаллических свойств у элементов второго периода по мере увеличения порядкового номера.

Распространение в природе. Все элементы IIIA-подгруппы за исключением индия встречаются в природе только в виде соединений.

По содержанию в земной коре выделяется алюминий (табл. 17.1), которой по распространенности занимает третье место среди всех элементов (после кислорода и кремния) и первое место среди металлов. Алюминий входит в состав самых распространенных в земной коре минералов — алюмосиликатов. К ним

Таблица 171. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы IIIA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
B	$5 \cdot 10^{-3}$	Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Строение биологически активных соединений не установлено. Жизненно необходимый микроэлемент для растений
Al	8,8	Полевые шпаты $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, слюды, боксит	Биологическая роль не выявлена. Почвообразующий элемент
Ga	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Галлит CuGaS_2	Биологическая активность не выявлена. Токсичен
In	$1 \cdot 10^{-5}$	Рокезит CuInS_2 , индит FeIn_2S_4	Биологическая активность не выявлена. Токсичен
Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	Лорандит TlAsS_2	Биологическая активность не выявлена. Токсичен

относятся *полевые шпаты* — **натриевый полевой шпат (альбит)** $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, **кальциевый полевой шпат (анортит)** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, **калиевый полевой шпат (ортоклаз)** $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и *слюды* — **биотит** $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH}, \text{F})_2$ и **мусковит** $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$.

Повсеместно распространены *глины* — продукты выветривания горных пород, содержащих полевые шпаты. Алюминий входит в состав множества других почвообразующих минералов. Для промышленности наибольшее значение из всех минералов алюминия имеют **бокситы** — основное сырье для получения металлического алюминия. Бокситы представляют собой смеси гидроксидов и метагидроксидов алюминия.

Других элементов этой подгруппы в земной коре значительно меньше. Бор образует больше 80 собственных минералов, из которых важнейшими являются: **бура** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и **кернит** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Минералы галлия, индия и особенно таллия очень редки.

Свойства атомов. Энергии ионизации изменяются в IIIA-подгруппе немонотонно (табл. 17.2). Это объясняется строением электронных оболочек атомов. Хотя электронные формулы валентных подуровней одинаковы для всех элементов подгруппы ns^2np^1 , строение электронных остовов их атомов сильно различается. В отличие от металлов IA- и IIA-подгрупп, у которых атомные остовы описываются электронными формулами, характерными для атомов благородных газов, в IIIA-подгруппе такие остовы имеют только бор и алюминий. У галлия и индия атомные остовы завершаются заполненными d -подуровнями, а у таллия — d - и f -подуровнями.

Электроотрицательности элементов в IIIA-подгруппе также изменяются немонотонно: наибольшая электроотрицательность — у бора, наименьшая — у алюминия.

В соединениях для всех элементов IIIA-подгруппы, кроме таллия, характерна степень окисления +3, таллий в большинстве соединений проявляет степень окисления +1.

Химические свойства. Бор образует преимущественно ковалентные связи. Степень ионности его наиболее полярной связи B—F равна 60%. Связи с самой высокой ионностью образует алюминий, так как его электроотрицательность наименьшая в подгруппе. Степень ионности связи Al—F равна 80%, а связи Al—O ~60%. Значительная ионность, ненасыщаемость связей означает, что их нельзя характеризовать средними значениями их энергий. Кроме того, ненасыщенность связей приводит к разнообразию координационных сфер. Например, Al^{3+} образует тетраэдры AlO_4^{5-} , октаэдры $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и кубические структуры с восемью атомами кислорода в вершинах куба и катионом Al^{3+} в его центре.

Связи со значительной степенью ионности у бора и алюминия оказываются и наиболее прочными. Поэтому самые распространенные и важные соединения бора — это кислоты и соли, в которых его атом окружен тремя (sp^2 -гибридизация) или четырьмя (sp^3 -гибридизация) атомами кислорода. Эти связи имеют степень ионности около 40%.

Катионы Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} образуют преимущественно солеобразные соединения, а также разнообразные комплексные соединения, в том числе аквакомплексы, например Al^{3+} образует аквакатион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Сочетание термодинамических свойств металлов и их аквакатионов таково, что сильным восстановителем в водных растворах среди элементов IIIA-подгруппы является только алюминий.

Таблица 17.2. Характеристики свойств элементов IIIA-подгруппы

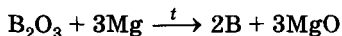
Свойства	B	Al	Ga	In	Tl
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфигурации валентных подуровней	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	4s ² 4p ¹	5s ² 5p ¹	6s ² 6p ¹
Энергии ионизации, кДж/моль:					
I ₁	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
I ₂	2427,0	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
I ₃	3659,8	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
Электроотрицательность	2,04	1,61	1,81	1,78	1,62
Степени окисления*	-3, + <u>3</u>	+ <u>3</u> , +1	+ <u>3</u> , +1	+ <u>3</u> , +1	+ <u>1</u> +3
Ионный радиус катиона M ³⁺ , пм	41	67,5	76	94	102,5
Основные типы гибридизации	sp ² , sp ³		sp ² , sp ³ , sp ³ d ²		
Основные геометрические формы соединений	Треугольник, тетраэдр	Треугольник, тетраэдр, октаэдр			
Металлический радиус, пм	79,4	143	122	162	170
Тип кристаллической решетки	β-ромбоэдрическая	Кубическая гранецетрированная	Ромбическая	Тетрагональная гранецетрированная	Гексагональная плотнейшая упаковка
Плотность, г/см ³	2,35	2,699	5,097	7,31	11,849
Температура плавления, °C	2074	660,4	29,8	156,8	303,6
Температура кипения, °C	3658	~2500	2403	2024	1457

* В табл. 17.2 и в аналогичных ей подчеркнуты устойчивые степени окисления.

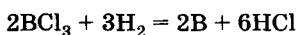
17.2. Бор

Элементное состояние. Известно более десяти аллотропных модификаций бора, в том числе и аморфная форма. Наиболее устойчива кристаллическая β -ромбоэдрическая модификация, свойства которой приведены в табл. 17.2. Все другие модификации бора термодинамически менее устойчивы и переходят в β -ромбоэдрическую при температурах выше 1500 °С. Кристаллические решетки всех модификаций бора состоят из структурных единиц, имеющих форму правильного двадцатигранника (икосаэдра), образованного из двенадцати атомов бора (рис. 17.1). Атомы бора внутри одного икосаэдра и икосаэдры между собой связаны очень прочно, поэтому кристаллический бор имеет высокие температуры плавления и кипения, а также большую твердость. Тверже него из простых веществ только алмаз. Бор — полупроводник.

Получение. Бор можно получить в аморфной форме или в одной из кристаллических модификаций в зависимости от температуры, при которой происходит реакция. При самой низкой температуре (600—800 °С) образуется аморфная форма путем восстановления оксида бора сильными восстановителями-металлами:

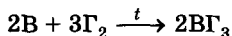


Кристаллический бор получают восстановлением хлорида или фторида бора водородом:



или разложением галогенидов бора или B_2H_6 при температурах от 1000 до 1500 °С.

Химические свойства. При обычных условиях *элементарный бор* (в особенности кристаллический) *химически инертен* и взаимодействует только с фтором. При высоких температурах (400—700 °С) он реагирует с другими галогенами с образованием галогенидов бора:



где Г = F, Br, Cl, I.

При высоких температурах бор окисляется также кислородом, серой, азотом и фосфором с образованием бинарных соединений, в которых он, как и в галогенидах, проявляет степень окисления +3 (табл. 17.3).

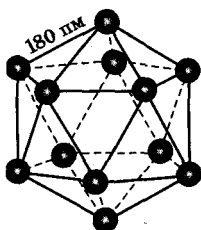


Рис. 17.1. Элементарная ячейка структуры бора — икосаэдр

Таблица 17.3. Бинарные соединения бора
и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

					B_2H_6 (г) 89,6
BeB_2 (к) -65		B_4C (к) -38,3	BN (к) -228	B_2O_3 (к) -1193	BF_3 (г) -1120
MgB_2 (к) -100,3	AlB_{12} (к) -236,3	B_4Si (к) > 0	BP (к) -94,8	B_2S_3 (к) -238	BCl_3 (г) -389

При температурах выше $1000^{\circ}C$ бор взаимодействует с кремнием с образованием боридов кремния, а при температурах выше $2000^{\circ}C$ он реагирует с углеродом с образованием карбидов бора. С водородом бор не взаимодействует, поэтому получение гидридов бора прямым синтезом из элементов невозможно. При высоких температурах бор реагирует с большинством металлов и образует бориды. В табл. 17.3 приведены формулы боридов бериллия, магния и алюминия.

На чистый элементный бор не действуют кипящие хлороводородная и фтороводородная кислоты, однако он окисляется газообразными HF и HCl при температурах выше $500^{\circ}C$ с выделением водорода. Горячие кислоты-окислители — концентрированная азотная и хромовая кислоты, а также «царская водка» медленно окисляют бор до борной кислоты. При сплавлении бора с щелочами в присутствии кислорода образуются бораты.

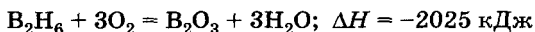
Бинарные соединения. С подавляющим большинством элементов бор образует термодинамически устойчивые соединения (см. табл. 17.3). Исключение составляют многочисленные и разнообразные по строению молекул гидриды этого элемента.

Гидриды. Соединения бора с водородом называют также боранами или бороводородами. Все они термодинамически неустойчивы, имеют очень большие энтальпии сгорания и чрезвычайно токсичны.

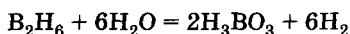
Гидрид бора, отвечающий простейшей формуле BH_3 , в обычных условиях не существует. Однако известно несколько десятков соединений бора с водородом более сложного состава, самое простое из которых диборан отвечает формуле B_2H_6 . Для молекул гидридов бора, в том числе и для молекулы диборана характерен дефицит электронов (см. с. 176).

При нагревании без доступа воздуха бораны разлагаются на бор и водород, что используется для получения чистого элемент-

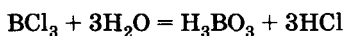
ного бора. На воздухе они воспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты:



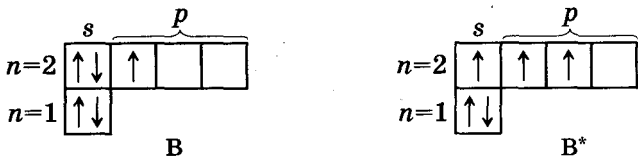
При взаимодействии боранов с водой образуется борная кислота и выделяется водород:



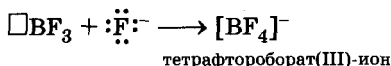
Галогениды. При обычных условиях галогениды бора находятся в разных агрегатных состояниях: **фторид бора** BF_3 и **хлорид бора** BCl_3 — газы, **бромид бора** BBr_3 — жидкость, **иодид бора** BI_3 — твердое вещество. Все галогениды бора гидролизуются:



Молекулы галогенидов бора имеют форму плоского треугольника с углом ГВГ (где Г — галоген) 120° (рис. 17.2), что объясняется переходом одного из электронов с $2s$ -подуровня на подуровень $2p$:



и sp^2 -гибридизацией орбиталей атома бора. Наличие свободной орбитали придает галогенидам бора акцепторные свойства. При взаимодействии с электроно-донорными частицами галогениды бора образуют комплексные соединения:

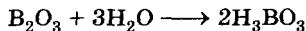


При заполнении электронами всех четырех орбиталей атома бора происходит sp^3 -гибридизация, поэтому комплексные соединения имеют тетраэдрическое строение. Этот тип гибридизации характерен для всех комплексных соединений, в которых бор играет роль комплексообразователя.

Кроме тригалогенидов известны галогениды, состав которых описывается формулами B_2G_4 , B_4G_4 и B_8G_8 . В молекулах этих галогенидов имеются связи В—В.

Оксид. Обычно оксид бора B_2O_3 находится в стеклообразном состоянии. Это бесцветное хрупкое вещество. Стеклообразный B_2O_3 имеет слоистую структуру. Слои состоят из правильных треугольников BO_3 с атомом бора в центре, связанных между собой общими атомами кислорода.

Оксид бора — кислотный оксид. При взаимодействии с водой он образует ортоборную кислоту:



Сульфид. Как и оксид, сульфид бора B_2S_3 обычно существует в стеклообразном состоянии. Кристаллический сульфид бора имеет слоистую структуру. Слои образованы циклами, состоящими из четырех (B_2S_2) или шести (B_3S_3) атомов. Циклы связаны друг с другом общими атомами серы.

Нитрид. Известны три кристаллические модификации нитрида бора BN . Все они химически инертны. При обычных условиях устойчива сходная по структуре с графитом слоистая модификация. Слои состоят из связанных между собой шестичленных циклов B_3N_3 . Эту модификацию нитрида бора используют для изготовления огнеупорных материалов и как сухую смазку в подшипниках. Две другие кристаллические модификации получаются из графитоподобной при высоких давлениях. По твердости они близки к алмазу (одна из них имеет алмазоподобную структуру) и применяются как сверхтвердые абразивные материалы.

Фосфид и арсенид. Фосфид бора BP и арсенид бора BAs имеют алмазоподобную структуру и высокую химическую стойкость. Оба вещества — высокотемпературные полупроводники.

Карбиды. Это кристаллические вещества, имеющие сложную структуру и отличающиеся высокой химической устойчивостью. Они не взаимодействуют с водой и с растворами кислот и щелочей. Их используют для изготовления жаропрочной керамики и в ядерной энергетике.

Бориды. Соединения бора с более электроотрицательными, чем бор, элементами называют боридами. Бор может образовывать с одним и тем же элементом несколько боридов разного состава. Некоторые бориды применяют как жаропрочные, износостойкие или нейтронопоглощающие материалы.

Борные кислоты, бораты. Важнейшие из кислот бора — ортоборная и метаборная — представляют собой бесцветные

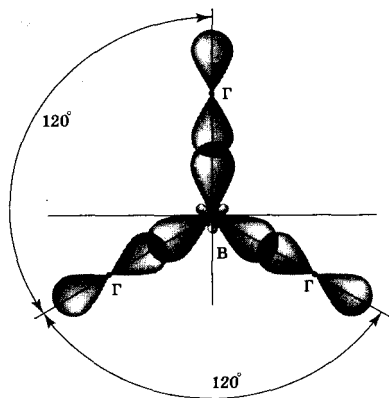
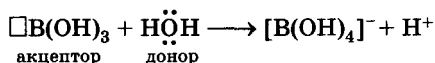


Рис. 17.2. Схема перекрытия sp^2 -гибридных орбиталей атома бора и негибридизованных p -орбиталей трех атомов галогенов

кристаллические вещества. В водных растворах устойчива только ортоборная кислота: все другие борные кислоты, присоединяя воду, превращаются в нее.

Ортоборная кислота. Часто ортоборную кислоту H_3BO_3 называют просто борной кислотой. Это бесцветное кристаллическое вещество. Слоистая структура кристаллов обусловлена образованием водородных связей между молекулами H_3BO_3 , в которых электронные орбитали атома бора находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 17.3). Слои соединены между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между слоями очень велико: 318 пм.

Ортоборная кислота — слабая кислота ($K = 5,8 \cdot 10^{-10}$). В отличие от обычных кислот она не отщепляет катион H^+ , а вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия гидроксид-ионы OH^- :



Образующийся при этом тетрагидроборат(III)-ион имеет форму тетраэдра, а электронные орбитали атома бора находятся в нем в состоянии sp^3 -гибридизации.

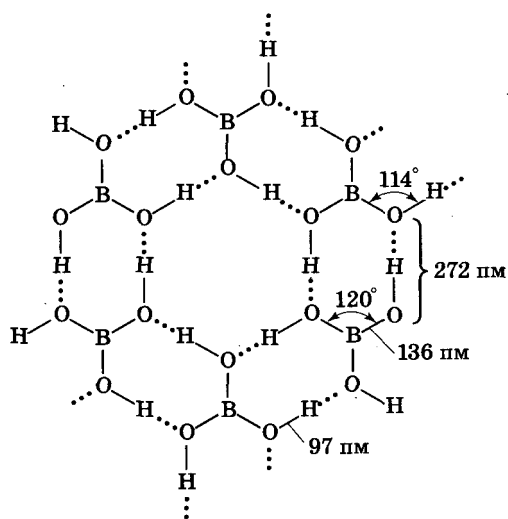
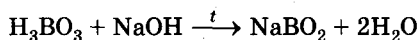
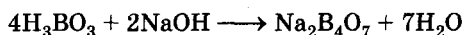


Рис. 17.3. Часть слоя в структуре ортоборной кислоты

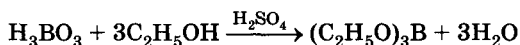
При нейтрализации ортоборной кислоты не образуются ортобораты, содержащие ион BO_3^{3-} , а получаются *метабораты*, например метаборат натрия:



или соли полиборных кислот, например тетраборат натрия:



Со спиртами в присутствии серной кислоты H_3BO_3 образует летучие эфиры, при горении которых пламя окрашивается в зеленый цвет:

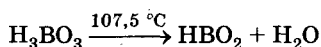


Эту реакцию используют в аналитической химии для обнаружения борной кислоты и боратов.

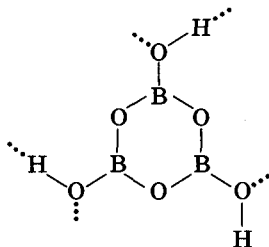
Ортоборная кислота слабо токсична для теплокровных животных и человека. Она не имеет противоядий и медленно выводится из организма. Ее использование в качестве антисептического средства для детей и кормящих матерей запрещено в нашей стране с 1987 г.

В природе ортоборная кислота встречается в виде минерала *сассолина*.

Метаборная кислота. Бесцветная кристаллическая метаборная кислота HBO_2 образуется при частичном обезвоживании ортоборной кислоты

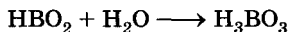


HBO_2 — простейшая формула, общая для трех различных кристаллических модификаций метаборной кислоты. Одна из этих кристаллических модификаций имеет слоистую структуру, состоящую из молекул $(\text{HBO}_2)_3$, объединенных водородными связями:

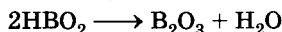


Другие кристаллические модификации имеют более сложное строение.

При взаимодействии с водой метаборная кислота легко превращается в ортоборную:

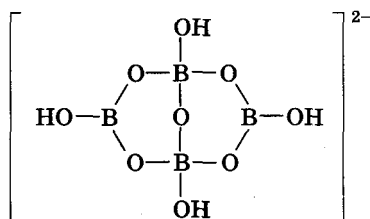


При полном обезвоживании метаборной кислоты получается оксид бора:



Полиборные кислоты. В водных растворах, по-видимому, существуют полиборные кислоты, например тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, которые не могут быть выделены в свободном состоянии.

Бораты. Соли борных кислот объединяют под общим названием бораты. Наибольшее применение находит декагидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бесцветное кристаллическое вещество, в структуре которого присутствует циклический анион:



Поэтому формулу этой соли правильнее записывать так: $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. С помощью водородных связей такие циклические анионы объединяются в цепи. Гидратированные катионы натрия также образуют цепи из октаэдров $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$, имеющих общие ребра, поэтому в буре на один катион натрия приходится четыре молекулы воды. Водные растворы тетрабората натрия имеют щелочную реакцию и проявляют буферные свойства. Тетраборат натрия используют в производстве боросиликатных стекол, глазурей, эмалей и моющих средств, в качестве антисептического средства, как консервант при обработке кож.

Бор в сельском хозяйстве. Среднее содержание бора в почвах ($1 \cdot 10^{-3}\%$) и в растениях ($1 \cdot 10^{-4}\%$) невелико, но достаточно, чтобы бор оказывал большое влияние на развитие растений. Поэтому бор относится к числу жизненно важных микроэлементов. Хотя формы биосоединений и механизм биологической активности бора не установлены, показано, что в растительных клетках большая часть бора сосредоточена в клеточных стенках. Бораты ингибируют некоторые ферментативные реакции,

при недостатке бора происходит разрушение мембран, бор оказывает большое влияние на метаболизм и транспорт углеводов. При недостатке бора у растений отмирают точки роста, проявляется некроз тканей, при отсутствии бора в почве растения не дают семян.

Для устранения дефицита бора используют *борные удобрения*, в качестве которых выступают ортоборная кислота, бура и бормагниевые удобрения. Последние являются отходами в производстве H_3BO_3 . Путем введения добавок ортоборной кислоты, буры, метабората кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или концентратов борсодержащих руд к минеральным удобрениям в процессе их производства получают борные суперфосфаты, борнитроаммофоску и бораммофос.

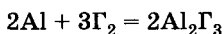
Избыточное содержание бора в почвах так же нежелательно, как и недостаток, потому что оно вызывает заболевания растений. При высоких концентрациях бора в кормах наблюдаются энтериты животных.

17.3. Алюминий

Элементное состояние. Алюминий — легкоплавкий серебристый металл малой плотности, обладает высокой электрической проводимостью и пластичностью. От взаимодействия с кислородом, парами воды и углекислым газом атмосферы алюминий защищен плотной оксидной пленкой.

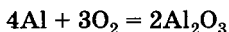
Получение. Алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Химические свойства. Алюминий — химически активный металл, сильный восстановитель. При комнатной температуре он реагирует с хлором, бромом и иодом, а при 600°C — с фтором с образованием галогенидов (хлорида, бромиды, иодида и фторида) алюминия:



где Г = F, Cl, Br, I.

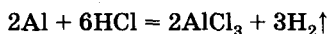
После удаления защитной оксидной пленки алюминий интенсивно окисляется, образуя оксид алюминия:



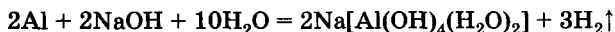
При нагревании алюминий реагирует с серой, селеном и теллуром, образуя сульфид Al_2S_3 , селенид Al_2Se_3 и теллурид Al_2Te_3 алюминия. Реакции с селеном и теллуром сопровождаются взрывом. При более высоких температурах он взаимодействует

с азотом и фосфором, давая соответственно нитрид AlN и фосфид AlP алюминия. В условиях высокой температуры при взаимодействии с углеродом образуется карбид алюминия Al₄C₃. С кремнием и рядом металлов алюминий образует сплавы. Расплавленный алюминий реагирует с бором с образованием боридов AlB₂ и AlB₁₂. С молекулярным водородом алюминий не реагирует.

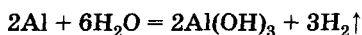
Алюминий — амфотерный металл. В этом проявляется его сходство с бериллием. Поведение алюминия при взаимодействии с кислотами определяется наличием оксидной пленки. Он активно реагирует с хлороводородной кислотой, которая разрушает защитную оксидную пленку:



медленно взаимодействует с растворами азотной и серной кислот средней концентрации, но весьма устойчив по отношению к разбавленным и концентрированным растворам серной кислоты и не взаимодействует с сильно разбавленной и концентрированной азотной кислотой, которая стабилизирует оксидную пленку. Алюминий не растворяется в ортофосфорной кислоте. Будучи амфотерным металлом, алюминий реагирует не только с кислотами, разрушающими оксидную пленку, но и с растворами щелочей:



После удаления оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:

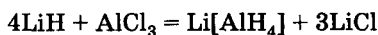


Бинарные соединения. Сравнивая значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ важнейших бинарных соединений алюминия (табл. 17.4), можно отметить, что наиболее прочные связи алюминий образует с кислородом и фтором. Однако фтора в природе по сравнению с кислородом немного, поэтому соединения со связями Al—F встречаются редко, подавляющее большинство природных соединений алюминия содержит связи Al—O.

Таблица 17.4. Бинарные соединения алюминия и их значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль)

				(AlH ₃) _n (ам) +46
AlB ₁₂ (к) -236,3	Al ₄ C ₃ (к) -196	AlN (к) -287,4	Al ₂ O ₃ (к) -1582	AlF ₃ (к) -1431
		AlP (к) -178,7	Al ₂ S ₃ (к) -492	AlCl ₃ (к) -629

Гидрид. Твердый нелетучий полимерный гидрид алюминия (алан) $(\text{AlH}_3)_n$ нельзя синтезировать из простых веществ. Получают его косвенным путем, например, при добавлении хлорида алюминия к раствору алюмогидрида лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ в эфире. **Алюмогидрид (аланат) лития** можно получить, например, при взаимодействии гидрида лития с хлоридом алюминия в эфире:

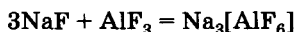


Известны алюмогидриды большинства металлов. Все они проявляют восстановительные свойства, легко окисляются кислородом. При повышении температуры и при взаимодействии с водой они разлагаются, выделяя H_2 .

Галогениды. Соединения алюминия с галогенами разнообразны по структурам и по химическому поведению.

Фторид алюминия AlF_3 существенно отличается от других галогенидов этого металла. Это бесцветное кристаллическое термодинамически устойчивое соединение с преобладанием ионного характера связи. Прочность кристаллической решетки, обусловленная интенсивным электростатическим взаимодействием небольших по размерам ионов Al^{3+} и F^- , а также большим зарядом катиона, является причиной малой растворимости фторида алюминия в воде. При температуре 1270°C AlF_3 возгоняется, т. е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. В парах существуют плоские треугольные молекулы AlF_3 .

При взаимодействии с фторидами щелочных металлов AlF_3 образует комплексные соли, кристаллическая решетка которых содержит гексафтороалюминат(III)-ионы AlF_6^{3-} , где орбитали атома алюминия находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации:



Наиболее известным из подобных соединений является гексафтороалюминат натрия, который встречается в природе в виде минерала криолита.

В молекулах остальных галогенидов алюминия — хлорида алюминия AlCl_3 , бромид алюминия AlBr_3 и иодида алюминия AlI_3 — преобладает ковалентный характер химической связи. Эти вещества легко переходят в газообразное состояние с образованием димерных молекул $\text{Al}_2\Gamma_6$, строение которых показано на рис. 17.4. Из таких

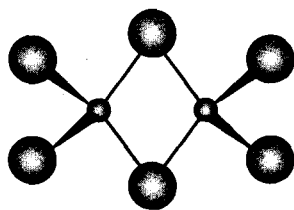


Рис. 17.4. Строение димеров $\text{Al}_2\Gamma_6$, где $\Gamma = \text{Cl, Br, I}$: большой кружок — атом галогена, малый кружок — атом алюминия

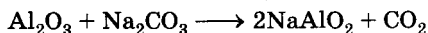
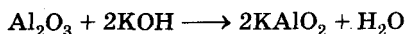
же димеров, связанных слабыми силами Ван-дер-Ваальса, состоят кристаллы бромида и иодида алюминия. При нагревании паров димеры распадаются с образованием молекул AlI_3 , имеющих форму плоского треугольника подобно галогенидам бора (см. рис. 17.2).

Растворение кристаллических $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 в воде происходит с выделением большого количества теплоты и сопровождается сильным, но обратимым гидролизом. При кристаллизации из водных растворов галогениды алюминия выделяются в виде кристаллогидратов: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Al(H_2O)_6]Br_3$ и $[Al(H_2O)_6]I_3$.

Оксид. Бинарное соединение алюминия с кислородом (глинозем) Al_2O_3 известно в нескольких кристаллических модификациях и в аморфном состоянии. *Оксид алюминия — амфотерный оксид.*

Из кристаллических модификаций Al_2O_3 единственной устойчивой вплоть до температуры плавления ($2044^\circ C$) является α -форма, которая в природе образует минерал корунд. В кристаллах α - Al_2O_3 атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы алюминия занимают $2/3$ октаэдрических пустот этой упаковки, а $1/3$ пустот остается неза занятой. В результате координационное число каждого атома алюминия равно 6, т. е. он находится в центре октаэдра, образованного шестью атомами кислорода. Благодаря прочности этой кристаллической решетки α -форма оксида алюминия — чрезвычайно твердое и тугоплавкое вещество.

Химическая устойчивость оксида алюминия, получаемого в лаборатории и промышленности, зависит от температуры его получения. Чем выше эта температура, тем ниже химическая активность оксида алюминия. Природный корунд и α - Al_2O_3 , полученный при температуре выше $1200^\circ C$, при обычных условиях негигроскопичны и не реагируют с водой и кислотами. Лишь при температурах около $1000^\circ C$ они взаимодействуют, проявляя амфотерные свойства, с гидроксидами и карбонатами щелочных металлов и образуют *алюминаты*:



Алюминаты рассматривают как соли метаалюминиевой кислоты $NaAlO_2$, но ионы состава AlO_2^- реально не существуют ни в твердых алюминатах, ни в растворах. При растворении в воде алюминаты гидролизуются с образованием $Al(OH)_3$. Алюминат натрия $NaAlO_2$ образуется на одной из стадий переработки бок-

ситов в глинозем, NaAlO_2 и KAlO_2 используют для проклеивания бумаги и протравливания тканей.

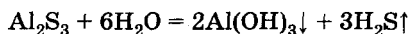
При нагревании происходит также медленная реакция между оксидом алюминия, SiO_2 и оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, приводящая к образованию *алюмосиликатов*.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный при температурах 500—600 °С, не только вступает во все перечисленные выше реакции, но и реагирует с растворами кислот и сильных оснований.

γ -**Форма** оксида алюминия химически более активна, чем α -форма. Она гигроскопична (легко поглощает воду) и реагирует с растворами кислот и оснований. В отличие от α -формы атомы кислорода в кристаллах γ -формы Al_2O_3 образуют не гексагональную, а кубическую плотнейшую упаковку, в пустотах которой располагаются атомы алюминия. Некоторые пустоты остаются незаполненными. γ -Форма образуется в результате обезвоживания мегагидроксида алюминия (бёмита) при невысокой температуре (около 450 °С). При нагревании до температур, превышающих 1200 °С, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необратимо переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

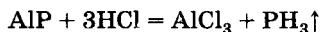
Аморфный оксид алюминия (алюмогель) отличается способностью быстро поглощать влагу. Получают его медленным (в течение 1—2 сут) обезвоживанием гидроксида алюминия при температурах ниже 35 °С. Имеющий большое число пор алюмогель, поглощая влагу, не набухает. Используется алюмогель для осушки газов, осветления растворов в сахарном производстве.

Сульфид. При взаимодействии с водой сульфид алюминия Al_2S_3 полностью гидролизуется:



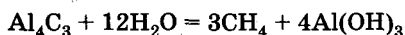
Нитрид. В очень твердом, близком по кристаллической структуре к алмазу, нитриде алюминия AlN каждый атом алюминия окружен тетраэдром из атомов азота. В обычных условиях AlN устойчив к действию почти всех кислот и щелочей. Кислородом воздуха он окисляется только при температурах около 1000 °С. Используя твердость и химическую инертность AlN , из него изготавливают тигли, износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия.

Фосфид. Менее устойчивый, чем нитрид, фосфид алюминия AlP в разбавленной хлороводородной кислоте медленно разлагается с выделением фосфина:



AlP — полупроводниковый материал. В сельском хозяйстве его используют в качестве компонента фунгицидов для обеззараживания зернохранилищ.

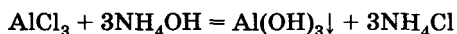
Карбид. В противоположность AlN карбид алюминия Al_4C_3 мгновенно разлагается водой с образованием метана:



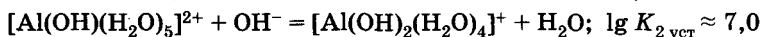
Бориды. Бинарные соединения алюминия с бором — бориды AlB_2 и AlB_{12} — термически и химически устойчивые вещества. Они не реагируют ни с водой, ни с кислотами.

Гидроксид алюминия. Формулой $Al(OH)_3$ можно описать состав четырех кристаллических модификаций — моноклинный гиббсит (гидраргиллит), триклинный гиббсит, байерит, нордстрандит, а также аморфной формы.

Аморфный гидроксид алюминия образуется в виде студенистого белого осадка (геля) в результате реакции в растворе между солью алюминия и слабощелочным раствором аммиака:

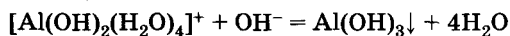


Следует отметить, что приведенное уравнение не отражает сложный механизм многостадийного процесса образования полимерного гидроксида алюминия, а его истинный состав правильнее описывает формула $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$. На самом деле появление в растворе гидроксид-ионов OH^- вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, входящих в состав первичной гидратной оболочки катиона Al^{3+} , и в растворе появляются комплексные ионы, содержащие в качестве лигандов не только молекулы воды, но и гидроксид-ионы OH^- :



Наряду с образованием гидроксокомплексов происходит их полимеризация, в результате которой в растворе появляются многоядерные комплексные ионы (см. гл. 13, раздел 13.4).

Увеличение числа гидроксид-ионов OH^- в составе комплексов и слияние комплексов во все более крупные многоядерные образования приводит к появлению в растворе аморфного осадка гидроксида алюминия:



Все кристаллические модификации $Al(OH)_3$ состоят из слоев, построенных из октаэдров $Al(OH)_6$ (рис. 17.5). В центре каждого октаэдра располагается катион Al^{3+} , а в вершинах — шесть гид-

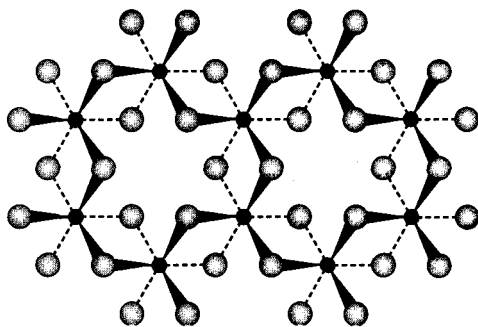
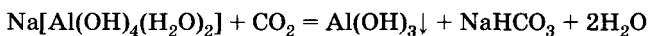


Рис. 17.5. Фрагмент слоя в кристаллических модификациях гидроксида алюминия:

темные кружки обозначают атомы алюминия, светлые — гидроксид-ионы. Связи \blacktriangleright находятся над плоскостью атомов алюминия, связи --- находятся под ней

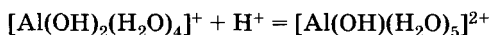
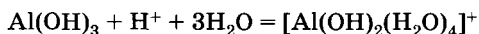
роксид-ионов OH^- . Каждый из октаэдров соединен с другими октаэдрами тремя общими ребрами. Таким образом, у двух соседних октаэдров два атома кислорода общие, другими словами, каждая пара катионов алюминия связана двумя кислородными мостиками $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$. Структуры различных кристаллических модификаций гидроксида алюминия различаются способами наложения слоев.

Моноклинный гибсит образуется при медленном пропускании газообразного оксида углерода(IV) в раствор гидроксиалюминатов щелочных металлов, т. е. при очень осторожном снижении pH этих растворов:

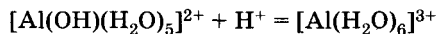


Байерит образуется при быстром пропускании CO_2 в раствор гидроксиалюминатов щелочных металлов. **Нордстрандит** образуется при старении гелей аморфного гидроксида алюминия.

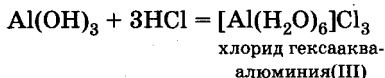
Гидроксид алюминия — амфотерное основание. Наибольшую химическую активность проявляет аморфный гидроксид алюминия. В реакциях с кислотами гидроксид алюминия растворяется в результате образования координационных сфер, содержащих больше молекул воды, чем гидроксид-ионов:



Цепочка превращений заканчивается образованием аквакатиона алюминия:



С учетом этого реакцию растворения аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ хлороводородной кислотой можно записать так:



В реакциях со щелочами гидроксид алюминия растворяется в результате образования комплексного тетрагидроксодиакваалюминат(III)-иона:

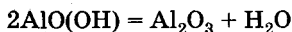


Метагидроксид алюминия. При нагревании до 180°C кристаллические модификации $\text{Al}(\text{OH})_3$ теряют воду и превращаются в **бёмит** — кристаллическую модификацию метагидроксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$:



В природе существует еще одна модификация этого соединения: **диаспор**.

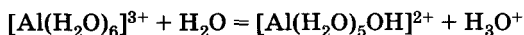
Бёмит при нагревании выше 300°C теряет воду и превращается в γ -форму оксида алюминия, а диаспор при 420°C — в α -форму оксида алюминия (корунд). Оба процесса можно описать одним уравнением:



Все кристаллические модификации гидроксида и метагидроксида алюминия входят в состав бокситов.

Аквакатион алюминия. Катион алюминия в воде подвергается сильной гидратации. При образовании его первичной гидратной оболочки, состоящей из шести молекул воды, образуется очень прочный аквакатион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющий форму октаэдра.

Водные растворы, в которых присутствуют гидратированные катионы алюминия, имеют кислую реакцию, вследствие гидролиза по катиону:



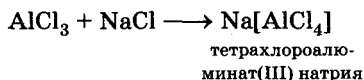
Соли кислородсодержащих кислот. Алюминий образует соли с большинством кислородсодержащих кислот. Наибольшее значение из них имеют **нитрат алюминия** $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и **сульфат алюминия** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Их получают действием соответствующих сильных кислот на гидроксид алюминия. Растворы этих солей имеют кислую реакцию из-за гидролиза по

катиону. Из водных подкисленных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Ортофосфат алюминия AlPO_4 — бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде.

В промышленности используют **алюмокалиевые** $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и **алюмоаммонийные** $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ квасцы — двойные сульфаты, содержащие в кристаллической решетке наряду с катионом алюминия еще и однозарядный катион, который оказывает большое влияние на свойства квасцов. Квасцы хорошо растворяются в воде и легко кристаллизуются из водных растворов.

Комплексные соединения. Малый радиус и большой положительный заряд катиона Al^{3+} служат причиной того, что он является активным комплексообразователем. Если донорные атомы невелики (O, F, N), то алюминий проявляет координационное число 6 и образует октаэдрические комплексные ионы, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Если же донорные атомы имеют значительные радиусы, то в расплавах и в неводных растворителях образуются тетраэдрические анионы типа $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AlBr}_4]^-$, в которых координационное число алюминия равно 4:



Подобные комплексы неустойчивы в водных растворах, значения констант их устойчивости невелики.

Наибольшей устойчивостью в воде обладают комплексные соединения с анионами F^- , OH^- и с полидентатными O- и N-донорными лигандами. Ниже приведены значения логарифмов общих констант устойчивости $\lg \beta$, характеризующие комплексные анионы, в которых у катиона Al^{3+} четыре или все шесть координационных мест заняты донорными атомами лигандов.

Комплексные анионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ $[\text{AlF}_6]^{3-}$ $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ $[\text{Al}(\text{ЭДТА})]^-$

$\lg \beta_4$	33,0	5,1	18,53	13,0	—
$\lg \beta_6$	—	—	20,67	16,3	16,5

Еще более устойчивые комплексные соединения образует катион Al^{3+} с некоторыми полидентатными лигандами биогенного происхождения. Так, например, комплекс с тремя молекулами глутаминовой кислоты имеет $\lg \beta = 38,7$, а комплексы с полифе-

нолами — еще большую прочность. Существование подобных комплексов в почвенных растворах может способствовать подвижности алюминия.

Алюминий в природе и промышленности. Алюминий входит в состав тканей и межклеточных растворов растений и животных, хотя ни его роль в метаболизме организмов, ни формы соединений, обладающих биологической активностью, не выявлены. Ежедневно человек потребляет с пищей около 40 мг алюминия. Избыток алюминия в пище нарушает процесс всасывания фосфатов в кишечнике из-за образования нерастворимого $AlPO_4$.

При концентрациях катионов Al^{3+} , достигающих нескольких микромолей в литре, они медленно и необратимо накапливаются в долгоживущих клетках — нейронах и клетках костной ткани. В ядрах нейронов катионы алюминия связываются с ДНК, образуя прочные связи с фосфатными группами. Признаки отравления алюминием отмечены у больных с хронической почечной недостаточностью и у детей, которые принимают лекарства, содержащие гидроксид алюминия. У здоровых людей алюминий выводится почками с мочой.

Растения усваивают алюминий из почв, где он содержится в виде большого числа разнообразных соединений. Среднее содержание алюминия в почвах составляет 7,1%, что позволяет отнести его наряду с кислородом, кремнием и углеродом к числу важнейших почвообразующих элементов.

Самыми распространенными соединениями алюминия в почвах являются алюмосиликаты и силикаты алюминия: полевые шпаты, слюды, глинистые минералы, рассматриваемые в следующей главе. Среди минералов, образуемых алюминием, по распространенности выделяется гиббсит (гидраргиллит) $Al(OH)_3$. Метагидроксиды с общей формулой $AlO(OH)$ — бёмит и диаспор — в почвах встречаются реже.

Содержание, а также формы соединений, в виде которых алюминий присутствует в почвенных растворах, определяются в первую очередь их значениями pH. Если в почвенных растворах нейтральных почв содержание алюминия равно примерно 0,4 мг/л, то в кислых почвах оно резко возрастает и при pH 4,4 составляет 5,7 мг/л. Подвижные формы алюминия быстро поглощаются растениями, поэтому на кислых почвах часто проявляется его вредность или даже токсичность для растений. В интервале pH от 4 до 9 могут одновременно присутствовать частицы различного состава: $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_2(OH)_3]^{3+}$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_2(OH)_4]^{2+}$, $[Al_4(OH)_{10}]^{2+}$, $[Al_3(OH)_8]^+$. В составе

всех этих многоядерных комплексов присутствуют не отмеченные в формулах молекулы воды. Алюминий может образовывать соединения с органическими компонентами почв, имеющими карбоксильные и фенольные функциональные группы.

С фосфат-ионами алюминий образует трудно растворимые соединения, в частности **вариазит** $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, что может затруднять фосфатное питание растений и приводить к непроизводительным затратам фосфорных удобрений.

По масштабам производства алюминий занимает среди металлов второе место после железа. Прежде всего алюминий и его сплавы широко используют в качестве конструкционных материалов в строительстве. Сплавы алюминия — *дуралюмины* ($\text{Al} + \text{Cu} + \text{Mg} + \text{Mn}$), *магналин* ($\text{Al} + \text{Mg} + \text{Mn}$), *силумины* ($\text{Al} + \text{Si} + \text{Cu} + \text{Mg} + \text{Mn}$), благодаря сочетанию таких свойств, как прочность, устойчивость к коррозии (вследствие образования защитной оксидной пленки), легкость, ковкость и тягучесть, находят применение во всех отраслях машиностроения, прежде всего в транспортном машиностроении.

Металлический алюминий — сильный восстановитель, поэтому его используют в качестве раскислителя в производстве сталей и для восстановления металлов из оксидов. Процессы, основанные на восстановлении порошкообразным алюминием металлов из их оксидов, называют *алюминотермией*. Алюминотермию используют для получения таких металлов, как марганец, хром, кальций и для термитной сварки, в процессе которой кромки соединяемых металлических изделий расплавляются за счет теплоты реакции. Алюминиевый порошок входит в состав пиротехнических смесей, взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив.

Около 17% всего производимого в мире алюминия и его сплавов расходуется на производство упаковочных материалов (алюминиевая фольга) и консервных банок. Обладая хорошей электрической проводимостью, алюминий находит применение в электротехнике, заменяя дефицитную медь. Алюминиевая пудра — пигмент лакокрасочных материалов.

17.4. Галлий, индий, таллий

Металлическое состояние. Галлий, индий, таллий — мягкие серебристые металлы. Галлий выделяется среди других металлов экстремально низкой температурой плавления. Это объясняется тем, что его кристаллическая решетка состоит не из отдельных атомов, а из двухатомных молекул Ga_2 .

Получение. Все три металла получают электролизом водных растворов их солей или цементацией — вытеснением из раствора соли другим металлом, имеющим более отрицательный стандартный потенциал.

Применение. Галлий и индий используют в основном для получения полупроводниковых материалов, таллий — для производства подшипников и сплавов, устойчивых к воздействию кислот.

Химические свойства. Для галлия и индия характерна степень окисления +3, у таллия более устойчивы соединения со степенью окисления +1.

При обычных условиях галлий и индий устойчивы на воздухе, таллий окисляется и покрывается черной коркой Tl_2O . Галлий, подобно алюминию, образует защитную оксидную пленку. При комнатной температуре Ga, In и Tl реагируют с галогенами, исключение составляет только взаимодействие галлия и индия с иодом, которое происходит только при нагревании. Все три металла при нагревании реагируют с кислородом, серой, селеном, теллуrom, фосфором и не реагируют с водородом, азотом, углеродом, бором и водой, не содержащей растворенного кислорода. Галлий и индий медленно реагируют с кислотами, таллий легко растворяется в азотной кислоте, хуже — в серной и слабо взаимодействует с хлороводородной кислотой из-за образования малорастворимого $TlCl$. С щелочами реагирует только галлий.

Бинарные соединения. Гидриды галлия, индия и таллия неустойчивы, легко разлагаются.

Галлий, индий и таллий образуют галогениды состава MG_3 и MG . У галлия и индия более устойчивы MG_3 , а у таллия MG .

Все три металла образуют оксиды состава M_2O_3 и M_2O . Оксиды M_2O_3 не растворяются в воде. Tl_2O гигроскопичен, при растворении его в воде образуется гидроксид таллия $TlOH$. Оксид галлия(III) Ga_2O_3 — амфотерный оксид. Он реагирует с кислотами, образуя соли Ga^{3+} , и с основаниями с образованием галлатов. У оксида индия(III) In_2O_3 амфотерные свойства выражены слабее, чем у Ga_2O_3 . Он легко реагирует с кислотами и при спекании взаимодействует с оксидами и карбонатами металлов с образованием индатов, например $NaInO_2$. Оксид таллия(I) — основной оксид. Он реагирует с кислотами, образуя соли Tl^+ , и не реагирует с основаниями.

Гидроксиды. Амфотерные свойства гидроксидов убывают в ряду: $Ga(OH)_3 > In(OH)_3 > Tl(OH)_3$. Гидроксид таллия(I) $TlOH$ — хорошо растворимое в воде сильное основание.

Соли. Галлий, индий и таллий образуют соли с кислородсодержащими кислотами. Сульфаты и нитраты галлия(III) и индия(III) хорошо растворимы в воде. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов. Все соли галлия, индия и таллия(III) гидролизуются.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Сравните химические свойства алюминия и бериллия. В чем они похожи, в чем различаются?
2. Бор является материалом новой техники, в частности, он находит применение в производстве сплавов. Какие свойства бора при этом используются?
3. Какие свойства делают алюминий и его сплавы важнейшими конструкционными материалами? Какое из химических свойств снижает ценность алюминиевых конструкционных материалов?
4. В почвенном растворе алюминий может присутствовать в виде многоядерных комплексов, например $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$. В приведенных формулах не отмечены молекулы воды, играющие вместе с гидроксид-ионами роль лигандов. Учитывая характерное для алюминия координационное число, напишите полные формулы этих многоядерных комплексов.
5. Миграция алюминия в почвах, как правило, не играет существенной экологической роли. Как, по вашему мнению, может меняться растворимость и подвижность алюминия в результате выпадения кислотных дождей, содержащих серную, азотную и хлороводородную кислоты? Какую опасность может представлять накопление растворимых соединений алюминия в небольших водоемах для гидробионтов и птиц? Отвечая на последний вопрос, попытайтесь сравнить прочность координационных связей, образуемых алюминием и металлами-активаторами ферментов: магнием, кальцием, натрием, калием.

ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ПОДГРУППЫ: УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

Особенности химических связей углерод—углерод, связей углерода с водородом, азотом и кислородом и связей кремния с кислородом. Вытекающие из свойств связей различия в природе биополимеров и силикатов как важнейших классов природных соединений углерода и кремния.

Химия неорганических соединений углерода: простейших углеводородов, углекислого, угарного газов и их производных, комплексных соединений с С-донорными лигандами.

Особенности связей С—Н, С—С, С=О, как основа биоэнергетики и конструкционных ролей углеводов и липидов в клетке.



Значение соединений углерода в сельском хозяйстве. Круговорот углерода в природе. Топливная энергетика. Экологические аспекты химии углерода.

Химия бинарных соединений кремния. Особенности их термодинамики, их реакции с водой и кислородом.

Кремнезем, силикаты и алюмосиликаты как почвообразующие минералы. Особенности строения водонабухающих, способных к ионному обмену силикатов типа монтмориллонита. Их значение для плодородия почв.

Применение силикатов и других соединений кремния. Особенности химии германия, олова и свинца. Применение этих элементов и их соединений. Экологическая опасность соединений свинца.

18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов IVA-подгруппы

Элементы IVA-подгруппы отличаются друг от друга больше, чем элементы IIIA-подгруппы. Углерод С и кремний Si — неметаллы. Олово Sn и свинец Pb в целом обладают химическими свойствами металлов. Германий Ge занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами.

Распространение в природе. Из элементов IVA-подгруппы в свободном состоянии встречается только углерод. Остальные элементы этой подгруппы присутствуют в природе в виде соединений (табл. 18.1).

Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место после кислорода. В земной коре он находится в основ-

Таблица 181. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы IVA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
C	0,48	Карбонаты, горючие сланцы, каменный уголь, нефть, природный газ	Белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы — все важнейшие функции живых организмов. CO и CN ⁻ — токсичны
Si	27,6	Кварц, силикаты, алюмосиликаты	Кремниевые кислоты — компоненты твердых тканей стеблей, скелетов
Ge	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Германит $Cu_3(Ge, Fe, Ga)(S, As)_4$	Биоактивность не выявлена
Sn	$8 \cdot 10^{-3}$	Касситерит SnO ₂	Биоактивность не выявлена
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Галенит PbS	Очень токсичен

ном в виде диоксида кремния SiO₂ и силикатов, которых насчитывается в общей сложности около пятисот: это самый многочисленный класс минералов, масса которых составляет около 75% массы земной коры.

Кларк углерода в земной коре не так велик, как у кремния. Большая часть углерода в земной коре сосредоточена в карбонатных горных породах и в горючих ископаемых, к числу которых относятся торфы, угли, горючие сланцы, нефть, природный газ и янтарь. Многие из этих природных соединений углерода имеют биогенное происхождение. Они образовались из скопленных остатков растений и животных. В атмосфере и гидросфере углерод присутствует в виде диоксида углерода CO₂. Углерод — главный элемент биосферы: без него невозможно образование органических веществ. Живое вещество аккумулирует углерод. В растениях его доля составляет 45%, в животных — 63% от массы сухого вещества.

Число известных органических соединений превышает уже 9 млн и продолжает расти. Эти соединения имеют сложное строение, термодинамически неустойчивы, и в условиях биосферы Земли в большинстве своем довольно быстро окисляются кислородом.

Германий — рассеянный элемент, его собственные минералы немногочисленны и редки. Он содержится главным образом в виде примеси в силикатах, полиметаллических рудах, осадочных месторождениях железа и в горючих ископаемых. Олово и свинец образуют собственные минералы.

Свойства атомов. Общая электронная формула элементов IVA-подгруппы ns^2np^2 . Некоторые свойства элементов этой подгруппы приведены в табл. 18.2. При движении по подгруппе от

Таблица 18.2. Характеристики свойств элементов IVA-подгруппы

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфигурация валентных подуровней	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	4s ² 4p ²	5s ² 5p ²	6s ² 6p ²
Электроотрицательность	2,55	1,9	2,01	1,8	1,87
Ковалентный радиус, пм	77	117	122	141	175
Степени окисления*	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4	-4, +2, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	<u>+2</u> , +4
Основные типы гибридизации	sp, sp ² , sp ³	sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²			
Основные геометрические формы соединений	Тетраэдр, плоский треугольник	Тетраэдры, тригональные бипирамиды, октаэдры			
Плотность, г/см ³	2,2 (графит)	2,33	5,35	7,29 (β-олово)	11,34
Температура плавления, °С	3800 (>10 МПа) (графит)	1423	958	232	327
Температура кипения, °С	—	2355	~2850	2690	1750

* Подчеркнуты устойчивые степени окисления.

углерода к свинцу увеличивается радиус атомов и уменьшается прочность связи между ними, что находит отражение в уменьшении температур плавления и твердости образуемых ими простых веществ. В этом же направлении усиливаются металлические свойства. Некоторые особенности свойств каждого из элементов подгруппы могут быть объяснены различиями в строении электронных остовов и наличием вакантных подуровней. Атом углерода выделяется отсутствием вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням $2s$ и $2p$, у кремния есть вакантный $3d$ -подуровень, а у атомов остальных элементов подгруппы по два близко расположенных вакантных подуровня.

Химические свойства. Многие особенности химии углерода и кремния определяются различиями в прочности их типичных связей, средние энергии которых представлены ниже:

Одинарные связи	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F
Энергия, кДж/моль	413	348	292	352	441
Двойные связи	—	C=C	C=N	C=O	—
Энергия, кДж/моль	—	607	615	724	—
Тройные связи	—	C≡C	C≡N	C≡O	—
Энергия, кДж/моль	—	839	891	1072	—
Одинарные связи	—	C—Si	C—P	C—S	C—Cl
Энергия, кДж/моль	—	290	272	259	328
Одинарные связи	Si—H	Si—C	Si—N	Si—O	Si—F
Энергия, кДж/моль	323	290	330	368	541
Одинарные связи	—	Si—Si	Si—P	Si—S	Si—Cl
Энергия, кДж/моль	—	226	213	203	360

Сравнение энергий типичных связей углерода и кремния позволяет сделать ряд выводов.

- Углерод образует прочные одинарные σ -связи с водородом и фтором, а также прочные одинарные, двойные и тройные связи углерод—углерод, связи с азотом и кислородом. Двойные и тройные связи углерода приблизительно вдвое и втрое прочнее одинарных.

- Одинарные σ -связи углерода с элементами третьего периода менее прочны. Поэтому термодинамически более устойчивыми и распространенными являются соединения углерода с водородом, кислородом и азотом.

- Кремний образует прочные одинарные σ -связи с водородом, углеродом, кислородом, фтором и хлором. Его σ -связи с други-

ми элементами менее прочны. Кроме того, он не образует прочных кратных связей.

Особенности связей углерода и кремния отражают и объясняют различие химической природы этих двух элементов.

Так как атом углерода может иметь четыре σ -связи, он способен прочно связывать атомы С, N и O в гибкие цепи, в плоские и неплоские кольца, а также в разветвленные трехмерные системы. Разветвленные и неразветвленные цепи и разнообразные кольца (циклические структуры) в свою очередь способны нести различные функциональные группы: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ и др. Некоторые фрагменты цепей и колец, такие, как $\text{>C}=\text{O}$ и $\text{>N}-\text{H}$, являются функциональными группами. В целом эти свойства связей углерода порождают очень разнообразные классы органических и биологически важных соединений. Особенностью биологически важных органических соединений является их реакционная способность, связанная не только с наличием большого числа функциональных групп, но и с легкостью изменения геометрической формы органических молекул — их конформаций.

Иные и все же сходные свойства присущи сравнительно малочисленным неорганическим соединениям углерода. Их свойства также определяются особенностями химических связей углерода. Важно при этом, что некоторые простые неорганические соединения играют первостепенные роли и в жизнедеятельности организмов, и во многих областях деятельности человека.

Как уже отмечалось, наибольшей прочностью у кремния обладают одинарные σ -связи $\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{Cl}$. Но в природных соединениях кремний всегда связан только с кислородом. Все другие связи кремния в природных условиях разрушаются, так как соединения со связями $\text{Si}-\text{O}$ являются наиболее выгодными в термодинамическом смысле. Но в неорганической химии важны не только кислородные соединения кремния. Большое значение имеют, например, соединения со связями $\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{C}$.

18.2. Углерод

Элементное состояние. Известно несколько аллотропных модификаций углерода.

Карбин — кристаллическая модификация углерода с цепочным строением молекул. Цепи состоят из атомов углерода, электронные орбитали которых находятся в состоянии sp -гибридизации. Различают α -карбин или полиин, в цепях которого

чередуются тройные и одинарные связи: $-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv$ и β -карбин или поликумулен, в цепях которого атомы углерода соединены двойными связями: $=C=C=C=C=C=C=$. Карбин встречается в природе в виде минерала **чаюита** и получается искусственно.

Графит — темно-серое или черное, мягкое, жирное на ощупь кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Он теплопроводен и обладает электрической проводимостью. При температуре около $3700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении графит возгоняется без плавления.

Графит имеет слоистую структуру (рис. 18.1), в которой плоские слои образованы правильными шестиугольниками из атомов углерода. Электронные орбитали атомов углерода в таких слоях находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Одинарные связи, образующиеся в результате перекрывания гибридных орбиталей, дополняются делокализованными по всему слою π -связями, поэтому кратность каждой из связей $C-C$ равна 1,33, энергия связи составляет 480 кДж/моль . Атомы углерода каждого слоя располагаются против центров шестиугольников соседних слоев (верхнего и нижнего). Слои графита связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса: энергия связи между слоями равна 17 кДж/моль . Вследствие этого графит легко расслаивается на чешуйки.

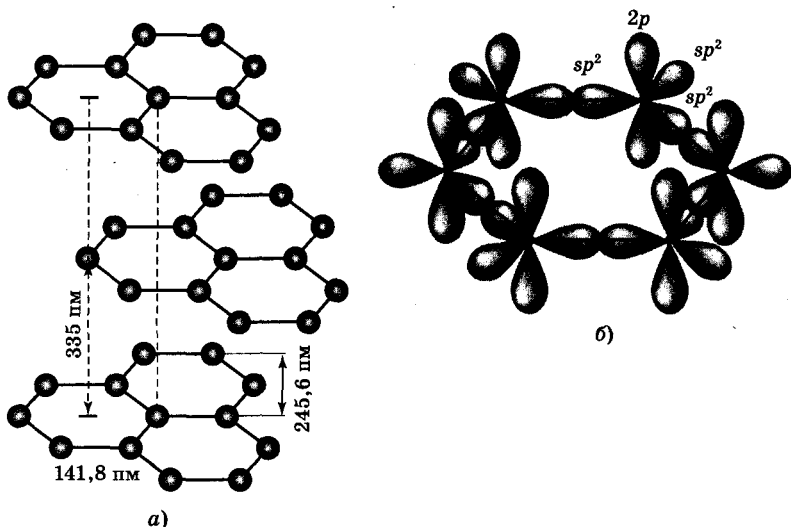


Рис. 18.1. Фрагмент слоистой структуры графита (а) и схема перекрывания электронных облаков (б) шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник

Графит — распространенный в природе минерал. В промышленности его получают из кокса или из газообразных углеводородов. При температуре 2700 °С и давлении 11—12 ГПа графит превращается в алмаз.

Фуллерены представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском, обладающие полупроводниковыми свойствами. По пластичности они близки к графиту. В отличие от других аллотропных модификаций углерода кристаллы фуллеренов состоят не из атомов, а из молекул. Молекулы обычно имеют шарообразную форму или форму мяча для регби. В них всегда содержится четное число атомов углерода: 60, 70, 72 и т. д., объединенных в пяти- и шестиугольники с общими ребрами (рис 18.2). Внутри молекулы полые. Электронные орбитали атомов углерода в фуллеренах находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом, как и в графите, связан с тремя другими, но располагаются они не на плоскости, а на поверхности, близкой к сферической. В фуллеренах все связи между атомами углерода насыщены за счет их взаимодействия друг с другом, в то время как атомы углерода, расположенные на поверхности алмаза, по краям слоев графита и в концах цепей карбина насыщают свои связи, направленные наружу из объема, за счет взаимодействия с атомами других химических элементов, например, водорода или кислорода. Первоначально фуллерены были получены испарением графита под действием лазерного импульса в атмосфере благородного газа гелия, позднее их обнаружили в природе, например, в составе минерала **шунгита**.

Алмаз — бесцветное прозрачное кристаллическое вещество с очень высоким преломлением света. Показатели преломления для световых волн различных длин в алмазе сильно различаются, благодаря чему видимый свет разлагается в спектр. Алмаз — самый твердый, но хрупкий минерал.

Структура алмаза, показанная на рис. 18.3, отвечает sp^3 -гибридизации орбиталей атомов углерода. Каждый атом углерода

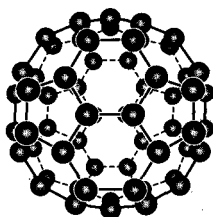


Рис. 18.2. Сферическая молекула фуллерена C_{60}

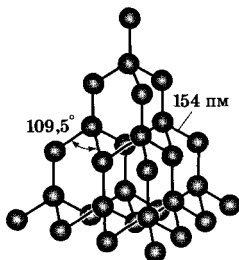
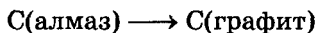


Рис. 18.3. Структура алмаза

имеет четыре σ -связи и тетраэдрически окружен четырьмя такими же атомами углерода. Твердость и способность алмаза сильно преломлять свет — следствие его структуры.

При нормальных условиях алмаз термодинамически неустойчив и должен самопроизвольно превращаться в графит, но этого не происходит и он может существовать неопределенно долго из-за очень больших энергий активации реакции



При высокой температуре в вакууме или в инертной атмосфере алмаз без плавления превращается в графит.

Массу алмаза принято измерять в каратах: 1 карат = 0,2 г. Крупные кристаллы алмаза, встречающиеся в природе, достигают 200 каратов. Синтетические алмазы получают в промышленности главным образом из графита.

Лонсдейлит найден в метеоритах и получен искусственно из графита при высоких давлениях и температуре около 900 °С. Он имеет кристаллическую решетку (рис. 18.4), состоящую, как и у алмаза, из атомов углерода, электронные орбитали которых находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Отличие от алмаза заключается в строении кристаллической решетки.

Аморфный углерод (кокс, бурый и каменные угли, сажа, активный уголь) состоит из мельчайших кристаллов, имеющих структуру графита.

Химические свойства. Аллотропные формы углерода существенно различаются по реакционной способности. Общими химическими свойствами для всех них являются следующие:

- углерод химически инертен при обычных условиях;
- при высоких температурах он взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, проявляя свойства сильного восстановителя.

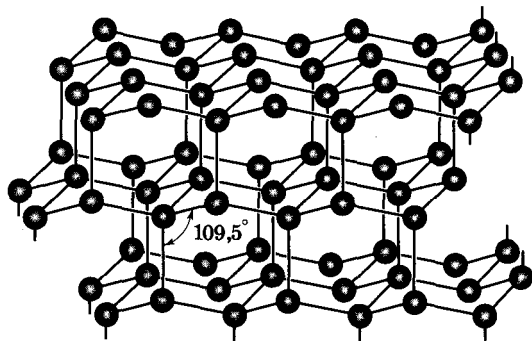
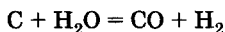


Рис. 18.4. Структура лонсдейлита

Ниже описаны некоторые характерные особенности каждой из аллотропных форм углерода. Окисление озоном в присутствии воды превращает α -карбин в щавелевую кислоту, а β -карбин — в угольную. Алмаз химически очень устойчив. Фтором окисляется только при нагревании, но сразу с полным разрушением его трехмерной структуры и образованием тетрафторида углерода CF_4 . В присутствии кислорода алмаз сгорает при $870^\circ C$. В отсутствие окислителей он не взаимодействует с кислотами и щелочами. Фуллерены реагируют с щелочными металлами с образованием фуллеридов, например K_3C_{60} . Фуллерены взаимодействуют также с водородом, галогенами, фосфором. Наибольшей химической активностью обладают аморфные формы углерода, так как у них развитая поверхность, множество дефектов кристаллической структуры и большое число концевых химических связей углерода, насыщенных за счет атомов других элементов, а не углерода. Аморфный углерод воспламеняется на воздухе при температурах $300—500^\circ C$, при еще более высоких температурах он взаимодействует с парами серы с образованием сероуглерода CS_2 . При нагревании он образует ковалентные карбиды бора и кремния. В промышленности важны реакции восстановления аморфным углеродом металлов из их оксидов и его реакция с водяным паром:



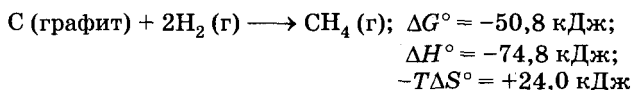
Самой распространенной формой углерода является графит, поэтому его химические свойства рассматриваются более подробно. Графит инертен при нормальных условиях. При $1200^\circ C$ начинает взаимодействовать с водородом с образованием метана CH_4 . При нагревании на воздухе воспламеняется и горит с образованием оксидов CO и CO_2 . С молекулярным азотом графит не реагирует. С атомами азота, образующимися в электрическом разряде, взаимодействует с образованием дициана C_2N_2 . При взаимодействии со смесью N_2 и H_2 образуется циановодород HCN . С большинством металлов графит дает карбиды. Характерной особенностью графита является образование соединений включения, которые возникают при проникновении атомов, ионов или молекул между раздвигающимися неразрушенными углеродными слоями. Соединения включения графит образует с щелочными металлами, галогенами, галогенидами, оксидами и сульфидами металлов. Графит устойчив по отношению к кислотам и растворам солей, реагирует с растворами щелочей.

Бинарные соединения. Бинарные соединения углерода с *s*- и *p*-элементами можно разделить на две большие группы

(табл. 18.3). В первую группу входят молекулярные газообразные, жидкие или легколетучие соединения с более электроотрицательными, чем сам углерод, элементами. Вторую группу образуют карбиды. *Карбиды — это соединения углерода с элементами, электроотрицательность которых меньше, чем электроотрицательность углерода.* Начнем рассмотрение с первой группы соединений.

Углеводороды. Эти очень многочисленные соединения демонстрируют возможность образования прочных и разнообразных цепочечных линейных, разветвленных, циклических и других полимеров за счет связей С—С, С=С и С≡С.

Простейший углеводород — метан (болотный или рудничный газ) CH_4 , в котором орбитали атома углерода имеют sp^3 -гибридизацию (см. рис. 11.13, а). Его тетраэдрически построенная молекула из-за близости электроотрицательностей углерода (2,55) и водорода (2,2) обладает малополярными ковалентными σ -связями С—Н. Хотя все четыре атома водорода несут небольшие положительные заряды (-0,065 элементарного заряда), их расположение в вершинах тетраэдра приводит к отсутствию у CH_4 электрического дипольного момента. Средняя энергия связей С—Н велика и составляет 415 кДж/моль. Это и делает возможным прямой синтез CH_4 из углерода и водорода:



Но ΔG° этой реакции все же мало отличается от нуля и при высоких температурах равновесие смещается влево из-за того, что

Таблица 18.3. Бинарные соединения углерода и их значения ΔG_{298}° (кДж/моль)

						$\text{CH}_4 (\text{г})$ -50,8
$\text{Li}_2\text{C}_2 (\text{к})$ -56,1	$\text{Be}_2\text{C} (\text{ж})$ -88,3	$\text{B}_4\text{C} (\text{к})$ -38,3	$\text{C} (\text{алмаз})$ +2,8	$\text{C}_2\text{N}_2 (\text{г})$ +309,2	$\text{CO}_2 (\text{г})$ -394,4	$\text{CF}_4 (\text{г})$ -635,1
$\text{Na}_2\text{C}_2 (\text{к})$ -18,5	$\text{MgC}_2 (\text{к})$ -84,5	$\text{Al}_4\text{C}_3 (\text{ж})$ -196,0	$\text{SiC} (\text{к})$ -637	$\text{P}_2\text{C}_6 (\text{ам})$ > 0	$\text{CS}_2 (\text{ж})$ +64,4	$\text{CCl}_4 (\text{ж})$ -68,6
Ацетилениды		Металлиды	Алмазоподобные	Аморфный	Ковалентные молекулярные соединения	
Карбиды						

энтропия этой реакции — отрицательная величина. При низких же температурах реакция идет медленно.

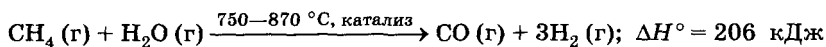
Метан — газ без цвета, запаха и вкуса, мало растворимый в воде. Его молекулы взаимодействуют друг с другом только за счет слабых дисперсионных сил и поэтому температуры кипения ($-161\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плавления ($-184\text{ }^{\circ}\text{C}$) у этого вещества низки.

В лабораториях получение метана осуществляют с помощью реакции декарбосилирования, протекающей при сплавлении ацетата и гидроксида натрия:



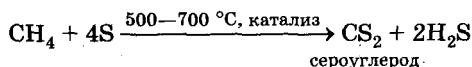
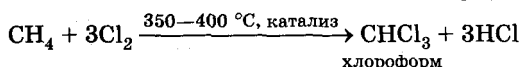
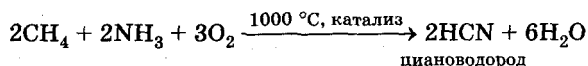
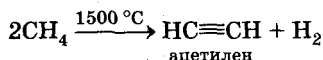
Промышленные источники метана — горючий природный газ, содержащий 80—99% CH_4 , и попутный нефтяной газ, в котором метана содержится 30—90%.

Метан — исходное сырье для получения многих продуктов. Так, например, получение из метана *синтез-газа*:



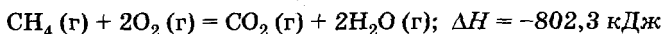
это первая стадия двух важных технологических процессов: получения метанола CH_3OH и водорода, используемого для производства аммиака.

Метан широко используют в химической промышленности для синтеза ацетилена, циановодорода, хлороформа, сероуглерода и других продуктов:



В свою очередь каждый из продуктов приведенных выше реакций служит родоначальником большого числа практически важных веществ.

Метан используют также в качестве бытового и промышленного топлива, так как он горит некопящим пламенем и выделяет при этом большое количество теплоты:



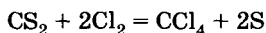
Смеси CH_4 с воздухом очень взрывоопасны.

Галогениды. Простейшие галогениды углерода — аналогичные метану по геометрическому строению тетрагалогениды CF_4 ,

CCl_4 , CBr_4 и CI_4 . В этом ряду прочность связей углерода с галогеном быстро уменьшается и термодинамически устойчивы только тетрафторид и тетрахлорид углерода. Так как электроотрицательности галогенов больше, чем у углерода, их атомы несут частичные отрицательные заряды: фтор $-0,21$, хлор $-0,17$ элементарного заряда.

Тетрафторид углерода CF_4 — бесцветный, химически очень инертный газ с низкими температурами кипения (-128°C) и плавления (-184°C). Его получают фторированием углеродсодержащих соединений и используют в качестве фреона.

Тетрахлорид углерода CCl_4 — негорючая бесцветная токсичная жидкость с большой плотностью и сладковатым запахом. Хотя принципиально возможен прямой синтез CCl_4 , в промышленности для его получения используют реакцию замещения серы сероуглерода хлором:

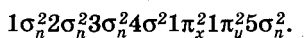


Тетрахлорид углерода должен реагировать с кислородом и водой, но кинетическая инертность этого соединения исключает возможность этих реакций. CCl_4 находит широкое применение как хороший растворитель для смол, жиров, лаков.

Смешанные тетрагалогениды типа CF_2Cl_2 , CF_3Cl и другие используют в качестве фреонов. Твердые при обычных условиях CBr_4 и CI_4 применяют редко. Большое значение имеют хлор- и фторпроизводные разнообразных полимерных углеводородов. Эти пластмассы разнообразны и ценны по свойствам. Их широко используют в бытовых и производственных целях.

Оксиды. Важнейшими из оксидов углерода являются монооксид CO и диоксид CO_2 . Известны также оксиды состава C_2O , CO_3 и C_3O_2 .

Монооксид углерода [оксид углерода(II) или угарный газ] имеет электронное строение, показанное на рис. 18.5. Молекула CO *гетеронуклеарная*, т. е. образована атомами двух разных химических элементов, поэтому энергетическая диаграмма расположения молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (см. рис. 11.19) к ней неприменима. В этом случае используют также другие обозначения молекулярных орбиталей: по порядку нумеруют отдельно σ - и отдельно π -орбитали, индексом n обозначают несвязывающие орбитали. При этих условиях запись электронной конфигурации молекулы CO имеет следующий вид:



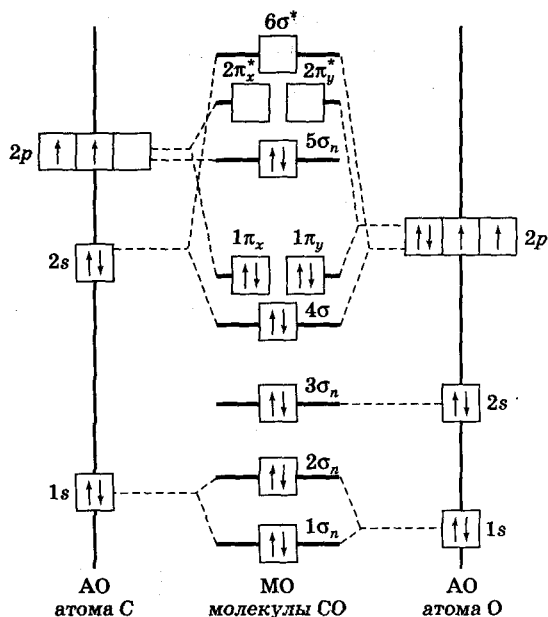
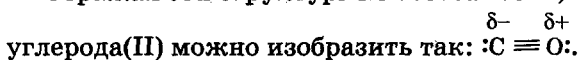


Рис. 18.5. Схема заполнения молекулярных орбиталей молекулы CO

Связывающий характер имеют три орбитали (4σ , $1\pi_x$ и $1\pi_y$), поэтому связь между атомами С и О является тройной и энергия ее очень велика: 1075 кДж/моль. Большое влияние на химические свойства CO оказывает самая высокая по энергии неподеленная электронная пара. Она занимает несвязывающую $5\sigma_g$ -орбиталь, вытянутую в сторону, противоположную атому кислорода, и придает CO свойства С-донорного лиганда.

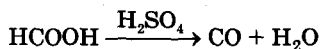
Отражая эти структурные особенности, молекулу оксида



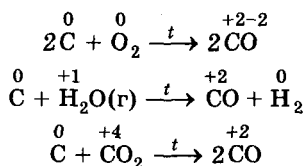
Из-за того что электрический дипольный момент CO очень мал, диполь-дипольное взаимодействие молекул CO слабо, а температуры кипения (-192°C) и плавления (-205°C) этого вещества очень низки.

При обычных условиях монооксид углерода — газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворимый в воде. В небольших количествах он присутствует в атмосфере. Его содержание колеблется от 0,01 до 0,9 мг/м³. Природными источниками CO служат вулканы, болота, лесные пожары, фоторазложение морских водорослей. Его выделяют также микроорганизмы, растения и животные. Поступление CO из техногенных источников составляет примерно $5 \cdot 10^8$ т в год.

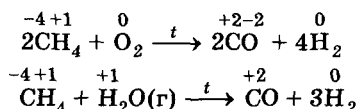
В лабораториях СО получают из муравьиной кислоты, воздействуя на нее водоотнимающими средствами:



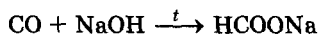
В промышленности СО получают при помощи реакций, которые называют реакциями неполного окисления углерода, потому что в них не достигается максимальная степень окисления этого элемента, равная +4:



Другим промышленным источником СО служат углеводороды:

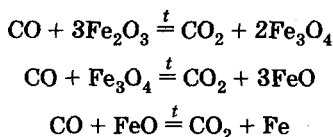


Оксид углерода(II) — несолеобразующий оксид. Хотя СО образуется при обезвоживании муравьиной кислоты и дает при взаимодействии с щелочами ее соли — формиаты:

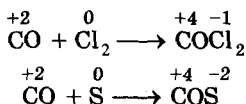


его нельзя считать ангидридом этой кислоты, поскольку природа химической связи в СО и НСООН различна.

Оксид углерода(II) — сильный восстановитель. При высоких температурах он восстанавливает оксиды металлов, окисляясь до СО₂. Например, в основе производства чугуна лежат реакции последовательного восстановления оксидов железа:



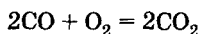
С некоторыми окислителями СО реагирует при небольшом нагревании. Так взаимодействует СО с хлором и серой:



Образующиеся ядовитые дихлорид-оксид углерода (фосген) СОСl₂ и сульфид-оксид углерода СОS служат полупродуктами

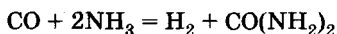
для получения пестицидов, красителей и других органических соединений.

В присутствии катализаторов СО полностью окисляется до CO_2 :

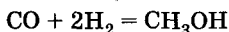


Эту реакцию используют для обезвреживания выхлопных газов автомобилей.

Для оксида углерода(II) характерны реакции присоединения. При повышенных температурах он взаимодействует с аммиаком, давая различные продукты в зависимости от природы катализатора. Например, в присутствии платины образуется мочевины:



При взаимодействии СО с водородом, изменяя температуру, давление и катализатор, можно получить множество разнообразных продуктов: предельные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты. Особенно важен процесс получения метилового спирта:



Оксид углерода(II) проявляет свойства лиганда. Это объясняется наличием несвязывающей электронной пары на $5\sigma_n$ -орбитали и двух вакантных разрыхляющих $2\pi_x^*$ - и $2\pi_y^*$ -орбиталей. Донорным атомом в молекуле СО служит атом углерода. За счет электронной пары ($5\sigma_n^2$) от атома углерода между молекулой СО и атомом металла образуется σ -связь, а при перекрывании заполненных электронами d -орбиталей атома металла и вакантных разрыхляющих π -орбиталей СО образуется π -связь (рис. 18.6).

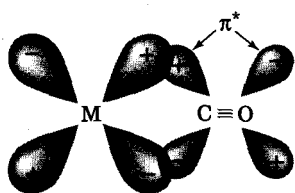
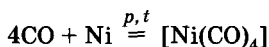
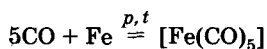


Рис. 18.6. Схема образования π -связи в результате перекрывания d -орбитали атома металла и разрыхляющей π^* -орбитали молекулы СО

Комплексные соединения оксида углерода(II) с металлами называют карбонилами. Известны карбонилы большинства d -элементов. Как правило, в координационной сфере содержится столько молекул СО, чтобы электронная оболочка металла достигала до конфигурации благородного газа, находящегося в конце того периода, к которому принадлежит металл. При этом молекула СО служит донором электронной пары, металл находится в нулевой степени окисления, а заряд координационной сферы равен нулю. Многие из карбонилы содержат

жат в координационных сферах не только CO, но и другие лиганды. Большинство карбонилы металлов — это легколетучие, легкоплавкие кристаллические вещества. Пентакарбонилжелезо $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — бесцветные, легко испаряющиеся, очень ядовитые жидкости. Молекула $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеет форму тетраэдра, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — тригональной бипирамиды.

Карбонилы железа и никеля получают при взаимодействии металлов с CO при повышенных температурах и давлениях:



Многие карбонилы используют в промышленности. Некоторые из них служат активными катализаторами. Термическим разложением карбонилы получают особо чистые металлы, металлоческие порошки для порошковой металлургии.

Оксид углерода(II) очень ядовит. Его называют угарным газом, потому что он образует с железом гемоглобина крови прочное комплексное соединение и тем самым препятствует переносу кислорода.

Диоксид углерода [оксид углерода(IV) или углекислый газ] CO_2 имеет линейные молекулы (рис. 18.7). Такая форма молекул объясняется тем, что в атоме углерода имеются две sp -гибридные орбитали и две негибридизованные p -орбитали. Все они перекрываются с p -орбиталями двух атомов кислорода. При этом две

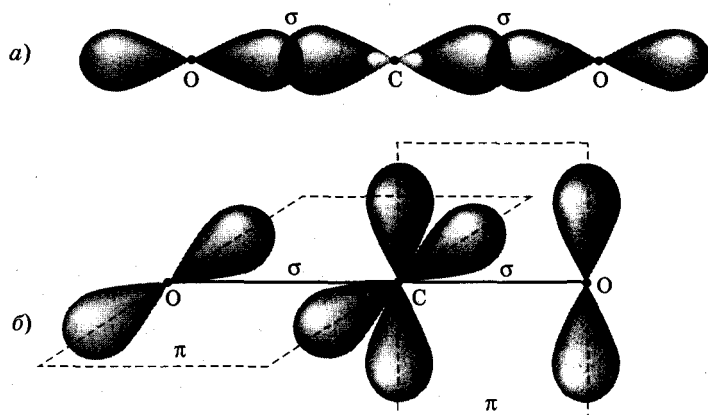


Рис. 18.7. Схема образования химических связей в молекуле CO_2 : а — образование σ -связей; б — образование π -связей

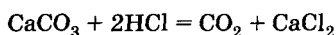
гибридные орбитали дают с *p*-орбиталями атомов кислорода две σ -связи, угол между которыми равен 180° . Негибридизованные *p*-орбитали углерода дают с *p*-орбиталями кислорода две π -связи, расположенные в перпендикулярных друг другу плоскостях.

При обычных условиях диоксид углерода — бесцветный газ, со слабым кислотным запахом и вкусом. При 20°C и давлении 5,7 МПа он сжижается. Испарение жидкого CO_2 приводит к охлаждению и образованию твердого диоксида углерода, известного под названием «сухой лед». Кристаллическая решетка CO_2 показана на рис. 11.25. При -78°C твердый CO_2 сублимирует (испаряется без плавления).

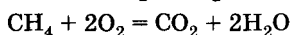
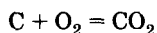
Электрический дипольный момент линейной молекулы CO_2 равен нулю, потому что дипольные моменты связей $\text{C}=\text{O}$ направлены навстречу друг другу и взаимно компенсируются $\text{O}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{O}$. Вещества, состоящие из неполярных молекул, как правило, плохо растворяются в полярных растворителях, к числу которых относится вода. Растворимость CO_2 в воде подтверждает это правило: в 1 л воды при 20°C растворяется 0,9 л CO_2 .

Диоксид углерода содержится в атмосфере и гидросфере. Он образуется при окислении органических веществ, выделяется при дыхании животных. Велика также роль техногенных источников CO_2 .

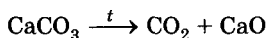
В лаборатории CO_2 получают, действуя хлороводородной или серной кислотами на карбонаты кальция или натрия:



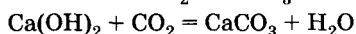
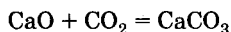
В промышленности CO_2 получают при сжигании углерода и его соединений:



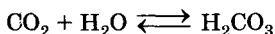
Он образуется также при спиртовом брожении и в качестве побочного продукта при обжиге известняка:



Диоксид углерода — кислотный оксид. Он взаимодействует с основными оксидами и сильными основаниями:

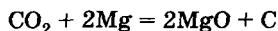


Однако его кислотообразующие свойства выражены слабо. Равновесие

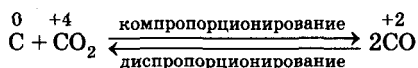


сильно смещено влево. Только одна молекула CO_2 из шестисот превращается в водных растворах в угольную кислоту. Основная же масса растворенного в воде CO_2 остается в молекулярном состоянии.

Диоксид углерода — слабый окислитель. Углерод в молекулах CO_2 проявляет наибольшую степень окисления +4. Вследствие этого диоксид углерода проявляет окислительные свойства, но является слабым окислителем. Он реагирует только с очень сильными восстановителями, например, в его атмосфере может гореть магний:

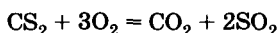


При пропускании CO_2 над раскаленным углем происходит обратимая реакция компропорционирования:

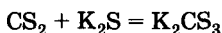


При температурах выше 1000°C равновесие смещено вправо, а при температурах ниже 400°C — влево. При обычных условиях диспропорционирование CO не наблюдается из-за чрезвычайно низкой скорости этой реакции.

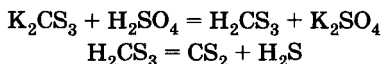
Сульфид. Дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2 — бесцветная жидкость с приятным запахом, разлагается под действием света. Молекулы CS_2 линейны. Дисульфид углерода легко воспламеняется и горит:



Взаимодействие CS_2 с сульфидами щелочных металлов приводит к образованию кристаллических *тиокарбонатов*, например *тиокарбоната калия*:

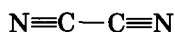


При действии на тиокарбонаты кислот образуется неустойчивая *тиоугольная кислота*, которая разлагается подобно H_2CO_3 :



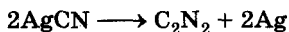
Соединения с азотом. Неорганические соединения, имеющие связи $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$, немногочисленны.

Циан (дициан) C_2N_2 имеет линейную структуру

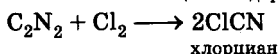
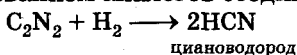


Это бесцветный ядовитый газ с резким запахом, при температуре -21°C превращающийся в бесцветную жидкость. Он тер-

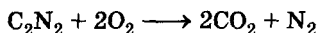
модинамически неустойчив. Его получают термическим разложением цианида серебра:



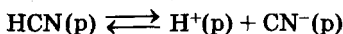
Дициан очень реакционноспособен и по некоторым химическим свойствам напоминает двухатомные галогены. Он легко вступает в реакции с образованием аналогов соединений галогенов:



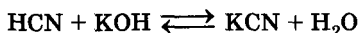
Дициан горит на воздухе:



Циановодород HCN — бесцветная жидкость с низкой температурой кипения (26 °С) и высокой летучестью, которая смешивается с водой в любых отношениях. В водных растворах HCN — слабая циановодородная (синильная) кислота

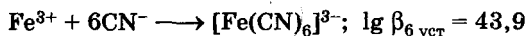
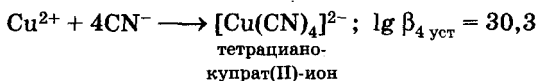
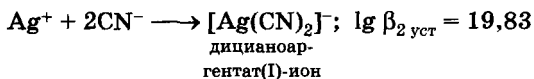


с константой диссоциации $5 \cdot 10^{-10}$. Нейтрализация HCN сильными основаниями приводит к получению хорошо растворимых в воде *цианидов*:



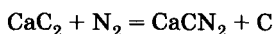
Цианиды аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов, диссоциирующие в растворах с отщеплением цианид-иона CN^- , входят в число сильнейших ядов. Механизм их действия — очень быстрое ингибирование цитохромоксидазы (фермент, переносящий электроны на молекулу O_2) и прекращение клеточного дыхания. Водные растворы цианидов щелочных и щелочно-земельных металлов имеют сильнощелочную реакцию из-за гидролиза по аниону.

Цианид-ион — очень активный *С-донорный лиганд*, изоэлектронный молекулам CO и N_2 . Наличие отрицательного заряда придает его многочисленным комплексным соединениям с катионами *d*-элементов анионный характер, например:



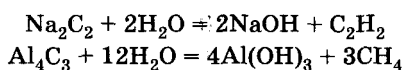
Прочность таких комплексных анионов, как гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и гексацианоферрат(III)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, настолько высока, что содержащие их растворы не ядовиты, так как равновесные концентрации цианид-ионов CN^- ничтожно малы.

Цианамид кальция CaCN_2 — белое кристаллическое вещество, содержит цианамид-ион CN_2^{2-} , который является электронным аналогом диоксида углерода и имеет линейную структуру: $^-\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$. Цианамид кальция получают при прокаливании карбида кальция в токе азота при 1100°C :



Его используют как азотное удобрение и дефолиант.

Карбиды. Эти соединения делятся на четыре группы (см. табл. 18.3): *ацетилениды*, содержащие анионы C_2^{2-} , *метаниды*, содержащие анионы C^{4-} , алмазоподобные карбиды бора и кремния и аморфный карбид фосфора. Ацетилениды и метаниды — солеобразные кристаллы с преобладанием ионного характера связи разлагаются водой с образованием соответственно ацетилена и метана:

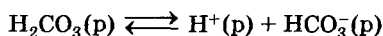


Алмазоподобные карбиды — кристаллы с трехмерными кристаллическими решетками, образуемыми ковалентными связями, не разлагаются водой, большинством кислот и щелочей.

Карбид фосфора P_2C_6 — светло-желтое аморфное вещество, устойчивое к действию воды, кислот и щелочей, но загорающее на воздухе даже при слабом нагревании.

Угольная кислота, карбонаты. Химические свойства этих веществ и существующие в природе равновесия между ними в огромной степени определяют условия жизни и даже саму возможность существования живых существ на нашей планете.

Угольная кислота. По первой ступени диссоциации



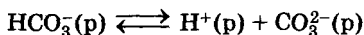
угольная кислота приблизительно равновесильна муравьиной HCOOH и превосходит по силе уксусную CH_3COOH , константы диссоциации которых равны соответственно $1,77 \cdot 10^{-4}$ и $1,75 \cdot 10^{-5}$. Истинная константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,32 \cdot 10^{-4}.$$

Кажущаяся константа первой ступени диссоциации, учитывающая обе формы CO_2 , растворенного в воде, много меньше:

$$K_{1 \text{ каж}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]} = 4,27 \cdot 10^{-7}.$$

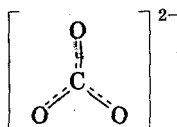
Вторая ступень диссоциации угольной кислоты



имеет очень небольшую константу равновесия:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,68 \cdot 10^{-11}.$$

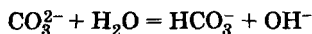
Карбонаты. Угольная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: *карбонаты* с анионом CO_3^{2-} и гидрокарбонаты с анионом HCO_3^- . Карбонат-ионы CO_3^{2-} имеют плоское треугольное строение:



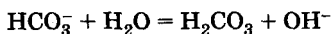
Орбитали атома углерода проявляют в них sp^2 -гибридизацию, а π -связь, образованная негибридованными p -электронами атома углерода и трех атомов кислорода, делокализована.

Карбонаты — кристаллические вещества. Хорошо растворимы карбонаты щелочных металлов (см. табл. 15.5), аммония и таллия(I). Карбонаты всех других металлов малорастворимы. Все гидрокарбонаты достаточно хорошо растворимы.

Растворы хорошо растворимых карбонатов всегда имеют $\text{pH} > 7$ вследствие гидролиза по аниону:

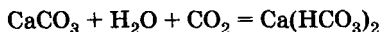


Гидролиз гидрокарбонатов по уравнению



происходит слабее, и водные растворы гидрокарбонатов имеют меньшие значения pH , чем растворы карбонатов равной концентрации.

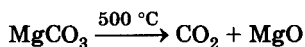
Получить гидрокарбонат можно действием избытка растворенного в воде диоксида углерода на осадок карбоната, например:



Гидрокарбонаты термически неустойчивы. Уже при нагревании чуть выше 100 °С гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением CO₂ и H₂O:



Температуры разложения карбонатов значительно выше. Карбонаты щелочных металлов разлагаются только после плавления. Карбонаты щелочно-земельных и *d*-металлов менее устойчивы и разлагаются при различных, иногда довольно высоких температурах с образованием оксидов:



Поскольку диоксид углерода и вода участвуют в процессах образования минералов, карбонаты широко распространены в природе. Наряду с обычными карбонатами, такими, как кальцит CaCO₃ и магнезит MgCO₃, известны также двойные карбонаты, например доломит MgCO₃ · CaCO₃ и основные карбонаты, например малахит CuCO₃ · Cu(OH)₂.

18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве

Свойства химических связей углерода в биополимерах. Среди биомолекул клетки важнейшими являются следующие четыре класса веществ:

белки, играющие роль исполнительных механизмов, «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны;

нуклеиновые кислоты, которые программируют работу всей клетки и в первую очередь работу механизмов сборки белков;

углеводы (сахара), входящие в качестве структурных фрагментов в нуклеиновые кислоты и выполняющие роль молекулярного «топлива» клетки;

липиды (жиры), образующие мембраны клетки.

Независимо от уровня сложности и выполняемых в клетке функций все биополимеры обладают следующими особенностями:

- в их молекулах мало длинных ответвлений, но много коротких;

- полимерные цепи прочны и не распадаются самопроизвольно на части;

- способны нести разнообразные функциональные группы и молекулярные фрагменты, обеспечивающие биохимическую

функциональную активность, т. е. способность осуществлять нужные клетке биохимические реакции и превращения в среде внутриклеточного раствора;

- обладают гибкостью, достаточной для образования очень сложных пространственных структур, необходимых для выполнения биохимических функций, т. е. для работы белков как молекулярных машин, нуклеиновых кислот как программирующих молекул и т. д.;

- связи С—Н и С—С биополимеров, несмотря на их прочность, одновременно являются аккумуляторами электронной энергии.

Главным свойством биополимеров является линейность полимерных цепей, так как только линейные структуры легко кодируются и «собираются» из мономеров. Кроме того, если полимерная нить обладает гибкостью, то из нее довольно просто образовать нужную пространственную конструкцию, а после того как построенная таким образом молекулярная машина амортизируется, ломается, ее легко разобрать на составные элементы, чтобы снова их использовать.

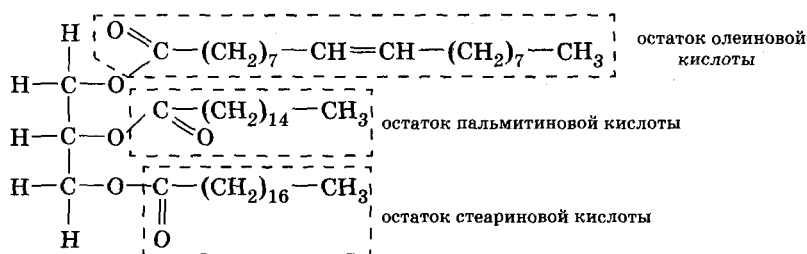
Сочетание этих свойств имеется только в полимерах на углеродной основе, т. е. в полимерах с трехатомными звеньями С—С—С, С—N—С, С—О—С, С—О—Р. Трехатомные звенья С—С—С и С—О—С свойственны липидам и углеводам, звенья С—N—С образуют так называемую первичную структуру белков, а чередующиеся звенья С—О—Р и С—С—С образуют несущую полимерную нить нуклеиновых кислот.

Прочность этих линейных полимеров обусловлена большими энергиями σ -связей С—С, С—N, С—О и О—Р. Их гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг σ -связей С—С, С—N и С—О. Способность углерода образовывать четыре σ -связи означает, что каждый sp^3 -гибридизованный углеродный атом цепи может быть центром ветвления или нести функциональные группы типа —ОН или —NH₂. Если же в цепи находится sp^2 -гибридизованный атом углерода, он может образовывать функциональную группу $>C=O$, лежащую в цепи, или функциональную группу —COOH, находящуюся на конце длинной цепи или на конце ее короткой ветви.

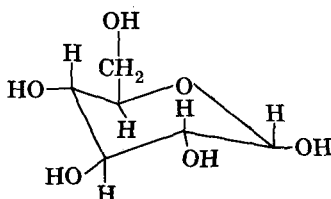
Окисление любых биомолекул кислородом приводит к тому, что вместо исходных связей С—Н и С—С возникает равное число связей О—Н и С—О, энергия которых гораздо больше. Это делает биополимеры источником энергии для биохимических процессов клетки.

Роль химических связей углерода в биоэнергетике. Углеводы и липиды образуются всего четырьмя σ -связями: С—Н, С—С, С—О, О—Н и двумя двойными связями: С=О и С=C.

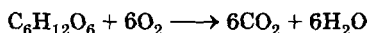
Простейшими среди многообразных липидов являются триглицериды — сложные эфиры жирных кислот и глицерина:



Среди углеводов особое значение имеет моносахарид глюкоза, структурная формула которой схематично изображена ниже:



Сопоставим тепловые эффекты сгорания этих веществ в кислороде. Для окисления молекулы глюкозы требуется шесть молекул кислорода:



Молекула глюкозы имеет, как можно убедиться, рассмотрев ее формулу, всего 24 связи со следующими средними энергиями:

Связь	C—C	C—O	C—H	O—H
Число связей	5	7	7	5
Энергия связи, кДж/моль	348	352	413	463

В реакции окисления расходуется 6 молекул O_2 с энергией связи 494 кДж/моль и возникает 6 молекул CO_2 с энергией каждой двойной связи $C=O$, равной 803 кДж/моль, и 6 молекул H_2O с 12 связями $O—H$. Тепловой эффект реакции можно приблизительно вычислить так:

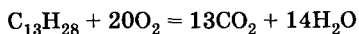
$$Q_p = 12E_{C=O} + 12E_{O-H} - 5E_{C-C} - 7E_{C-O} - 7E_{C-H} - 5E_{O-H} - 6E_{O=O}$$

$$Q_p = 2494 \text{ кДж.}$$

Экспериментальная величина ΔH° этой реакции равна $-2815,8$ кДж, а ΔG° равна -2870 кДж.

В триглицеридах основной вклад в тепловой эффект вносят углеводородные цепи. Поэтому для сравнения рассмотрим реакцию горения углеводорода тридекана $C_{13}H_{28}$, относительная молекулярная масса

которого (184,2) почти не отличается от относительной молекулярной массы глюкозы (180,2):

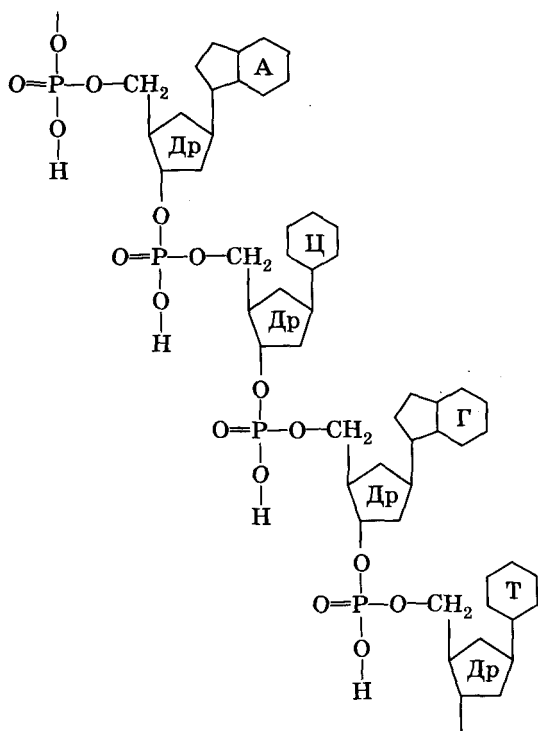


Экспериментальный тепловой эффект реакции окисления тридекана, также близкий к вычисленному через энергии связей, составляет 8709,4 кДж.

Таким образом, реакции окисления углеводов оказываются для клетки в 3 раза энергетически более выгодными, чем окисление углеводов. Причина этого понятна. Углеводы содержат слишком много кислорода в связях O—H. Кислород этих связей увеличивает массу углеводов, является балластом этой массы и одновременно уменьшает тепловой эффект их сгорания.

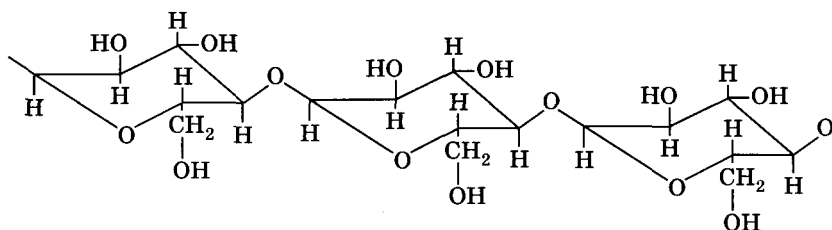
Углеводы как конструкционные материалы клетки. Углеводы и липиды используются клеткой непосредственно как конструкционные материалы, а также в качестве горючего и исходных молекул в биосинтезе многих веществ.

Очень важной механической конструкцией клетки являются несущие нити двойной спирали ДНК — наследственного вещества дезоксирибонуклеиновой кислоты:



Несущая нить ДНК состоит из соединенных в цепочку остатков моносахарида дезоксирибозы $C_5H_{10}O_4$, которые обозначены пятиугольниками с буквами Др и фосфатных групп. Буквами в шестиугольниках обозначены азотистые основания: А — аденин, Ц — цитозин, Г — гуанин, Т — тимин. Прочность несущей нити ДНК обеспечивается прочностью повторяющегося изогнутого звена $-P-O-C-C-C-O-$. Все связи этого звена имеют приблизительно равные энергии: $E_{C-C} = 348$, $E_{C-O} = 352$, $E_{P-O} = 415$ кДж/моль. Ее гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг связей $O-C$ и первой связи $C-C$.

Другим примером использования углеводов в качестве конструкционного материала является целлюлоза:



Этот прочный и гибкий полимер глюкозы хорошо совместим с водой как внутриклеточной средой и способен образовывать водородные связи между своими цепями. Целлюлоза — главная составная часть клеточных стенок растений, придающая им прочность и эластичность. Растения используют целлюлозу как материал, обеспечивающий прочность стеблей и стволов деревьев.

Ресурсы и круговорот углерода в природе. Общая масса углерода в земной коре очень значительна: $3,2 \cdot 10^{16}$ т (табл. 18.4). Наиболее распространенные углеродсодержащие минералы — карбонаты щелочно-земельных и других металлов. Следующими за ними по суммарному содержанию углерода являются так называемые *каустобиолиты*. Это общее название всех горючих полезных ископаемых биогенного происхождения. Основная часть углерода каустобиолитов находится в горючих сланцах в виде *керогенов* — продуктов разложения биомассы. Главное горючее современной электро- и теплоэнергетики — ископаемые угли, являющиеся продуктами обуглероживания керогенов: антрациты, каменные и бурые угли. Роль главного транспортного горючего играет нефть. Горючий природный газ, содержащий 80—99% CH_4 , — важное экологически чистое бытовое и промышленное топливо, а также сырье химической промышленности.

Основные химические формы углерода в гидросфере — это растворенный в воде диоксид углерода и гидрокарбонат-ион HCO_3^- . В воде гидросферы концентрация CO_2 довольно велика: около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация гидрокарбонатов в морской воде приблизительно втрое выше (10^{-3} моль/л), а в воде рек и озер еще выше: до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Атмосфера содержит углерод в виде диоксида углерода CO_2 с объемной долей 0,03%. Содержание углерода в атмосфере гораздо ниже, чем в гидросфере, и соизмеримо с массой этого элемента в биомассе земли и в гумусе почвы (см. табл. 18.4).

Атмосфера и гидросфера интенсивно обмениваются CO_2 . В гидросфере CO_2 и HCO_3^- гораздо больше, она является буферной системой, поддерживающей содержание CO_2 в атмосфере на довольно постоянном уровне.

Определяющую роль в природном круговороте углерода играют наземные растения и фитопланктон. Они являются автотрофами, т. е. самопитающимися организмами, использующими энергию Солнца и фотосинтез для получения всех биологически важных веществ из неорганических CO_2 и HCO_3^- . Растения и фитопланктон ассимилируют CO_2 атмосферы и HCO_3^- гидросферы, превращая их в биомассу. Годовой обмен уг-

Таблица 18.4. Земные ресурсы углерода

Ресурс	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера в целом, в том числе:	Карбонаты CaCO_3 , MgCO_3	$3,2 \cdot 10^{16}$
сланцы	Керогены — биогенные органические остатки	10^{16}
каменные угли	Обуглероженные органические остатки	10^{13}
нефть	Углеводороды	$7 \cdot 10^{11}$
природный газ	Метан CH_4 , этан C_2H_6	$6 \cdot 10^{11}$
Гидросфера	CO_2 , HCO_3^-	$4 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	CO_2	$6 \cdot 10^{11}$
Почва	Гумус, продукты деструкции биомассы	$7 \cdot 10^{11}$
Биомасса	Углеводы, липиды, белки, нуклеиновые кислоты	$2 \cdot 10^{12}$

лерода за счет прироста биомассы и отмирания живых организмов составляет около $2 \cdot 10^{11}$ т/г.

Одним из основных источников поступления CO_2 в атмосферу служит дыхание растений и фитопланктона. Этот поток из биомассы в атмосферу составляет приблизительно $1 \cdot 10^{11}$ т/г.

Деструкция органического вещества, в которой главную роль играют грибы и бактерии, начинается с отмирания организмов или их частей (листовой опад, стебли трав, ветви, корни). Образующиеся в результате их жизнедеятельности частично деструктурированные органические вещества в виде гумуса почв претерпевают длительную эволюцию, испытывая воздействие почвенной фауны и микроорганизмов, кислорода и т. п. Конечным результатом этой цепи превращений биомассы является CO_2 , снова поступающий в атмосферу.

Гидрокарбонат-ионы HCO_3^- морских вод в значительной мере превращаются в карбонаты раковин моллюсков, скелеты кораллов и других морских организмов. Со временем осевшие на морском дне карбонаты образуют горные породы. Не подвергшиеся деструкции остатки наземной растительности образуют торф, который в ходе сложных геохимических процессов превращается в бурый уголь, затем в каменный уголь или нефть. Медленные процессы образования карбонатов и каустобиолитов выводят углеродсодержащие вещества из быстрого обмена с атмосферой и гидросферой, составляя приблизительно 2% этого обмена. Но медленные геологические процессы снова вовлекают этот углерод в круговорот.

Соединения углерода в питании человека. Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения рациональное питание человека должно включать 58% углеводов, в том числе 10% сахаров, 12% белков и 30% жиров, из них 20% — триглицеридов с ненасыщенными жирными кислотами. Калорийность пищи должна составлять от 7500 кДж/сут (1800 ккал/сут) до 12 100 кДж/сут (2900 ккал/сут) в зависимости от пола, массы, возраста человека и выполняемой им работы.

Таким образом, углеводы и жиры, т. е. энергетические вещества, должны составлять около 88% пищи, причем $\frac{2}{3}$ должны приходиться на углеводы. Углеводы различного происхождения в химическом отношении равноценны и их обмен является самым быстрым, они быстрее всех остальных продуктов питания расходуются организмом на энергетические нужды.

Продукция растениеводства способна полностью удовлетворять потребности человека в углеводах и жирах, но не может

полностью удовлетворить потребность в белках, так как растительные белки не содержат шести-семи незаменимых аминокислот, каждой из которых нужно по 0,5—2 г/сут. Кроме незаменимых аминокислот человеческий организм нуждается в незаменимых жирных кислотах, имеющих от одной до шести двойных связей. Суточная потребность в таких кислотах составляет 10 г.

Применение соединений углерода в сельскохозяйственном производстве. В почву для сохранения и накопления гумусовых веществ необходимо ежегодно вносить ~2 млрд т органических удобрений всех видов. Для этого используют органические отходы многих отраслей промышленности — пищевой, бумажной и т. д. Органические удобрения не являются предметом рассмотрения неорганической химии.

Для известкования кислых почв (см. гл. 16) применяют карбонаты в виде известняковой и доломитовой муки.

Все виды природного топлива: каменный уголь, торф, многие продукты переработки нефти и т. д. — используют в энергетике сельского хозяйства.

Многие пестициды, лекарственные вещества и консерванты в своей основе являются соединениями углерода. К числу консервантов, применяемых при переработке сельскохозяйственной продукции, относятся CO_2 , уксусная кислота, органические антиоксиданты, замедляющие процессы окисления, прогоркания и т. п.

В сельскохозяйственном производстве используют широкий спектр полимерных материалов на углеродной основе. В тепличных хозяйствах широкое применение находит полиэтиленовая пленка, многие сорта которой выпускаются химической промышленностью специально для нужд сельского хозяйства.

Значительный масштаб приобрело покрытие семян зерновых тонкой пленкой полимера на основе полиакриловых смол. Эта пленка позволяет раньше производить посевы и увеличивать вегетационные периоды и урожай.

Для защиты почв от потерь влаги за счет испарения и для предотвращения ветровой эрозии предложены распыляемые с помощью авиации жидкие составы, содержащие полимеры, которые разрушаются под действием света и влаги в течение года. Эти составы создают на поверхности почвы тончайшую пленку, вызывающую парниковый эффект.

Приобретают практический интерес полимеры, способные набухать, увеличивая в несколько сот раз объем за счет поглощения влаги. Они способны отдавать ее корневой системе растений в течение десятков дней в засушливые периоды. С помощью

этих гидрогелей в почву можно одновременно вносить микроудобрения, фунгициды, инсектициды.

Экологические аспекты химии углерода. Атмосферный углекислый газ влияет на климат всей планеты, потому что его молекулы способны поглощать только инфракрасное излучение. Непоглощенная часть солнечной радиации, пройдя через земную атмосферу, нагревает поверхность материков, морей и океанов, которая в свою очередь становится источником инфракрасного (теплого) излучения. Это излучение не может беспрепятственно уходить в космос, так как оно поглощается CO_2 . Углекислый газ образует вокруг Земли задерживающую теплоту оболочку и создает парниковый эффект, вследствие которого температура приземных слоев атмосферы и поверхности Земли повышается.

Следующий после углекислого газа по величине вклад в потепление вносит метан. Хотя концентрация CH_4 в атмосфере примерно в 200 раз меньше концентрации CO_2 , в настоящее время парниковый эффект метана составляет 10% по отношению к эффекту, создаваемому углекислым газом, из-за того, что его способность поглощать инфракрасное излучение значительно выше, чем у углекислого газа.

Природный баланс углерода нарушается промышленностью, топливной энергетикой, автомобильным транспортом и уничтожением лесов. Ежегодно выделяемое количество CO_2 из этих источников достигло 15% от объема годового обмена биомассы и атмосферы. До начала промышленной революции в атмосфере было 0,029% CO_2 . К 1997 г. содержание CO_2 в атмосфере достигло 0,0365% по объему против 0,0315% в 1958 г. Это может стать причиной повышения средней температуры в приземном слое атмосферы на 0,1—0,2 °С. Сохранение тенденции роста содержания CO_2 и температуры атмосферы грозит неясными до конца последствиями глобального характера: таянием льдов Антарктиды, повышением уровня Мирового океана, изменением климата во многих зонах земного шара.

Небольшое содержание CO_2 в воздухе благотворно сказывается на дыхании: он стимулирует дыхательный центр головного мозга. Если же содержание углекислого газа в воздухе превышает 0,25%, то у человека меняется функция дыхания и кровообращения. При 20% CO_2 в воздухе наступает смерть от остановки дыхания. Плотность углекислого газа в 1,5 раза больше плотности воздуха, поэтому он накапливается на складах зерна, в овощехранилищах, бродильных чанах и цистернах для выдержки вина. В этих местах возможны отравления углекислым

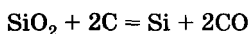
газом. Следует также соблюдать осторожность при работе с сухим льдом в закрытых помещениях.

Угарный газ — распространённый загрязнитель атмосферы. Его промышленные источники по своей производительности превышают естественные в 40—50 раз. СО является сильным ядом по отношению к гемоглобину и главным компонентом смогов, способствующих образованию кислотных дождей. Неполное сгорание жидкого топлива в двигателях и на тепловых электростанциях — основная причина попадания в атмосферу не только СО, но и таких канцерогенных веществ, как бензопирен и ряд раздражающих дыхательные пути веществ. Однако самую большую экологическую опасность среди соединений углерода представляют собой пестициды при неправильном их применении. Химически устойчивая углеродная основа многих пестицидов создает предпосылки для длительного их существования в агроэкосистемах.

18.4. Кремний

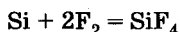
Элементное состояние. Кремний — вещество серого цвета с тусклым металлическим блеском. В элементном состоянии он имеет алмазоподобную структуру с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей атомов Si. Кремний хрупок, имеет высокие температуры плавления и кипения, проявляет полупроводниковые свойства.

Получение. Элементный кремний получают при высоких температурах восстановлением расплавленного оксида кремния углеродом:



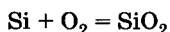
Особо чистый кремний для полупроводниковых приборов получают восстановлением очищенного от примесей тетрахлорида кремния SiCl_4 водородом или термическим разложением также очищенного моносилана SiH_4 .

Химические свойства. При обычных условиях кремний химически инертен и реагирует только с фтором с образованием тетрафторида кремния:

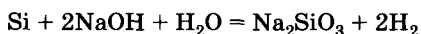


С остальными галогенами он реагирует при повышенных температурах.

От взаимодействия с кислородом даже при нагревании кремний защищает оксидная пленка. Реакция



происходит только при температурах выше 400 °С. При еще более высокой температуре кремний реагирует с парами серы, азотом, фосфором, углеродом и бором с образованием соответствующих бинарных соединений. С большинством металлов кремний образует силициды. С водородом и подавляющим большинством кислот кремний не реагирует. Он вступает в реакцию только со смесью азотной и фтороводородной кислот. Кремний растворяется в щелочах:



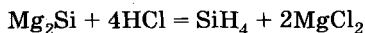
Бинарные соединения. Кремний образует прочные σ -связи Si—H, Si—C, Si—N, Si—O, Si—F. Его связи с элементами третьего периода гораздо слабее. Исключение составляет связь Si—Cl. Бинарные соединения кремния с прочными связями характеризуются большими отрицательными значениями ΔG_f° (табл. 18.5).

Гидриды. Соединения кремния с водородом (силаны) образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ подобно предельным углеводородам, но отличаются от них меньшей прочностью цепей из-за невысокой энергии связи Si—Si (см. с. 335). Максимальное значение n в общей формуле силанов равно 8. Электронные орбитали атома кремния в силанах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому молекулы первого члена гомологического ряда — **моносилана** SiH_4 имеют форму тетраэдра. Температуры плавления и кипения в гомологическом ряду силанов увеличиваются быстрее, чем у углеводородов. При обычных условиях только моносилан и **дисилан** Si_2H_6 — газы. Остальные силаны — летучие жидкости. Все силаны бесцветны, ядовиты, имеют неприятный запах.

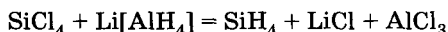
Таблица 18.5. Бинарные соединения кремния и их значения ΔG_f° ,₂₉₈ (кДж/моль)

						SiH_4 (г) -57,2
Li_4Si (к) < 0	—	B_4Si (к) > 0	SiC (к) -63,7	Si_3N_4 (к) -647,7	SiO_2 (α) -910,9	SiF_4 (г) -1572,5
Na_4Si (к) < 0	Mg_2Si (к) -103,6	—	Si (к) 0	SiP (к) -71,7	SiS_2 (к) -287	SiCl_4 (ж) -617,6
Силициды			Ковалентные каркасные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения

Получают силаны либо разложением силицида магния под действием хлороводородной кислоты в атмосфере водорода:

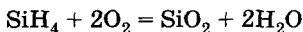


либо восстановлением галогенидов кремния водородом, гидридом лития или тетрагидridoалюминатом(III) лития:

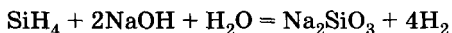


Для простоты в обоих уравнениях в качестве продукта реакции записан только моносилан, на самом деле всегда образуется смесь, состоящая из всех членов гомологического ряда силанов. Разделяя эту смесь, получают индивидуальные вещества. Количество каждого из силанов в смеси тем меньше, чем больше его молекулярная масса.

Силаны — очень реакционноспособные восстановители. Они чрезвычайно интенсивно взаимодействуют с кислородом. Моносилан реагирует с кислородом со вспышкой даже при низких температурах:

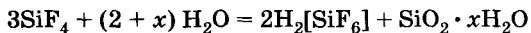


Трисилан Si_3H_8 и последующие члены гомологического ряда при контакте с кислородом взрываются. С галогенами силаны также реагируют со взрывом. В присутствии щелочей силаны взаимодействуют с водой:

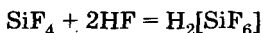


Галогениды. Существуют и термодинамически устойчивы все бинарные тетрагалогениды кремния: **фторид кремния** SiF_4 — бесцветный газ, **хлорид кремния** SiCl_4 и **бромид кремния** SiBr_4 — бесцветные жидкости, **иодид кремния** SiI_4 — бесцветное кристаллическое вещество. Электронные орбитали атомов кремния в тетраэдрических по структуре молекулах тетрагалогенидов проявляют sp^3 -гибридизацию.

Тетрафторид кремния SiF_4 подвергается гидролизу с образованием гексафторокремниевой кислоты и геля диоксида кремния:



При растворении SiF_4 во фтороводородной кислоте образуется неустойчивая, но диссоциирующая как сильный электролит **гексафторокремниевая кислота**:



Соли этой кислоты — **гексафторосиликаты**, например гексафторосиликат(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Эта соль находит широкое

применение в разных отраслях хозяйства, в частности, для фторирования воды на станциях водоочистки и как консервант древесины в строительстве.

Наряду с тетрагалогенидами известны галогениды кремния составов $\text{Si}_n\Gamma_{2n+2}$, где $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Их называют фтор-, хлор-, бром- и иодсиланами, n принимает различные значения для разных галогенов, но не больше четырех. Существуют также смешанные галогениды кремния состава $\text{SiX}_n\Gamma_{4-n}$, где X — атом водорода или другого галогена.

Оксид. Диоксид кремния [оксид кремния(IV), кремнезем] SiO_2 — бесцветное соединение, которое может существовать в кристаллической, аморфной и стеклообразной форме. В кристаллической форме SiO_2 образует несколько модификаций, различающихся особенностями взаимного расположения структурных единиц — кремнекислородных тетраэдров SiO_4 (рис. 18.8). Взаимные превращения кристаллических модификаций диоксида кремния сопровождаются изменениями объема и плотности. Каждому такому переходу соответствует определенная температура.

Наиболее устойчивая и поэтому самая распространенная модификация диоксида кремния — α -кварц (горный хрусталь). Это бесцветное кристаллическое вещество с сильным двойным лучепреломлением, очень твердое (уступает только топазу, корунду и алмазу) и тугоплавкое. Физические свойства кварца объясняются двумя характеристиками его алмазоподобной структуры. Как каждый атом углерода в алмазе соединен с четырьмя другими атомами связями C—C, так и каждый атом кремния кремнекислородного тетраэдра в кварце соединен с четырьмя другими кремнекислородными тетраэдрами линейными фрагментами Si—O—Si, в которых орбитали атома кислорода имеют sp -гибридизацию. Энергия каждой связи Si—O составляет 368 кДж/моль, что даже несколько больше энергии связи C—C (348 кДж/моль). Но фрагменты Si—O—Si обладают

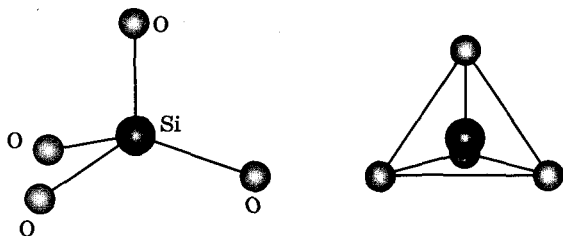


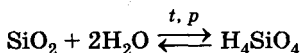
Рис. 18.8. Различные способы изображения кремнекислородного тетраэдра

некоторой гибкостью, и поэтому кварц несколько менее тверд и менее хрупок, чем алмаз.

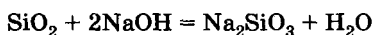
Расплав SiO_2 при быстром охлаждении образует так называемое **кварцевое стекло**, в котором взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров становится неупорядоченным. Несмотря на метастабильность, кварцевое стекло способно сохранять свои ценные свойства — жаропрочность и химическую инертность — неограниченно долго. При высоких температурах кварцевое стекло пластично. Это ценное качество используют для изготовления из него разнообразных изделий: оптических волокон, химической посуды и т. п.

Кристаллический кварц химически очень инертен. При обычных температурах он взаимодействует только с газообразным F_2 и с водным раствором фтороводородной (плавиковой) кислоты с образованием SiF_4 и H_2O .

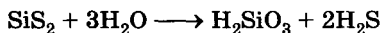
С водой компактный кристаллический α -кварц не взаимодействует. Но аморфные формы при обычных температурах, а мелкокристаллические — при температурах выше 150°C и высоких давлениях — очень медленно растворяются в воде с образованием ортокремниевой кислоты:



В растворах щелочей растворение SiO_2 происходит гораздо быстрее, чем в воде, и тем быстрее, чем выше концентрация гидроксид-иона OH^- и выше температура:



Сульфид. Бинарное соединение кремния с серой — дисульфид кремния SiS_2 — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее в качестве структурной единицы своего строения тетраэдр SiS_4 . Но в отличие от SiO_2 и силикатов, где тетраэдры SiO_4 соединяются лишь вершинами, т. е. единственной связью, тетраэдры SiS_4 образуют цепи, в которых они связаны двумя вершинами. Поэтому SiS_2 не образует класс соединений, подобных силикатам. SiS_2 легко гидролизуется:



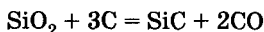
Нитрид. Термостойкий, химически инертный, кристаллический нитрид кремния Si_3N_4 очень медленно гидролизуется водой. Его применяют как компонент керамических составов.

Фосфиды. При взаимодействии паров фосфора с кремнием при высокой температуре образуется желто-коричневый SiP , а при взаимодействии фосфина PH_3 и силана SiH_4 получается

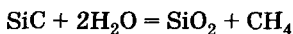
голубовато-черный Si_2P . Фосфиды кремния устойчивы на воздухе, разлагаются горячей водой, растворами щелочей и горячими растворами неорганических кислот.

Карбид. Еще более термостоек и химически инертен, чем Si_3N_4 , карбид кремния (карборунд) SiC . Структура его кристаллов алмазоподобна, орбитали чередующихся атомов углерода и кремния проявляют в ней sp^3 -гибридизацию. Так как энергия связи $\text{Si}-\text{C}$ (290 кДж/моль) ниже энергии связи $\text{C}-\text{C}$ (348 кДж/моль), карборунд уступает по твердости алмазу, но немного. Его широко применяют как абразивный материал для изготовления шлифовальных дисков и как огнеупор в металлургии.

Получение карборунда осуществляют сплавлением SiO_2 с коксом:



При высоких температурах SiC взаимодействует с парами воды:

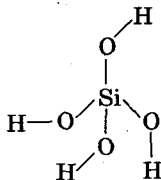


Бориды. Химически очень инертны бориды кремния B_3Si , B_4Si , B_6Si и B_{12}Si , которые применяют в качестве термостойких и огнеупорных материалов.

Силициды. Разнообразны и часто имеют сложные кристаллические структуры силициды щелочно-земельных и щелочных металлов.

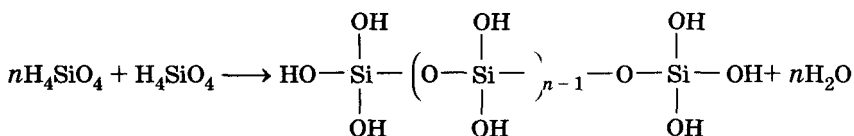
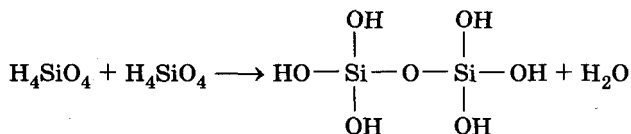
Кремниевые кислоты, силикаты. Кислородсодержащие кислоты кремния и особенно их соли очень многочисленны и разнообразны по структуре. Силикаты и кремнезем составляют основу подавляющего большинства горных пород и продуктов их выветривания. Они же являются важнейшими компонентами минеральной части почвы. Большинство неорганических строительных материалов, как природных (гранит), так и производимых промышленностью (кирпич, цемент, бетон, стекло), представляют собой силикаты.

Ортокремниевая кислота. Простейшая из кремниевых кислот — ортокремниевая кислота имеет формулу H_4SiO_4 . Как и в кварце, орбитали атома кремния в ней проявляют sp^3 -гибридизацию, образуя четыре прочные связи $\text{Si}-\text{O}$:

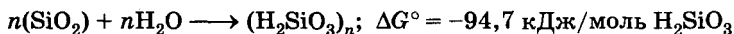


При получении H_4SiO_4 растворением аморфного SiO_2 , например обезвоженного при высоких температурах геля поликремниевых кислот, достигается концентрация насыщения водного раствора H_4SiO_4 . Ее растворимость в воде невелика и составляет ~125 мг/л (0,0013 моль/л). H_4SiO_4 существует только в водных растворах и является очень слабой кислотой ($\text{p}K_1 = 10$).

Поликремниевые кислоты. В водных растворах легко идет конденсация ортокремниевой кислоты, в результате которой образуются поликремниевые кислоты:



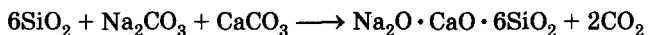
Итоговую реакцию растворения аморфных форм диоксида кремния можно записать так:



С повышением концентрации H_4SiO_4 при медленном упаривании сначала образуются мутные коллоидные растворы поликремниевых кислот — золи, а затем студенистые осадки — гели. Высушиванием и прокаливанием концентрированных гелей кремниевых поликислот получают твердые *силикагели* — прозрачные зернистые микропористые вещества. Силикагели обладают сильной адсорбирующей способностью, их широко применяют для извлечения разнообразных молекулярных соединений из растворов или из газовой фазы.

Силикаты. Соли кремниевых кислот объединяют под названием силикаты. Силикаты щелочных металлов растворимы гораздо лучше, чем поликремниевые кислоты. Желеобразные растворы натриевых солей поликремниевых кислот, известные под названием *жидкое стекло*, широко применяют как *силикатный клей* и в качестве консерванта древесины. При контакте с воздухом растворы жидкого стекла поглощают CO_2 . Так как H_2CO_3 гораздо сильнее, чем кремниевые кислоты, они при этом выпадают в осадок и образуют склеивающую или изолирующую пленку.

Сплавлением карбоната натрия, карбоната кальция и SiO_2 получают *стекло*, которое является переохлажденным взаимным раствором солей поликремниевых кислот:



В химии солей кремниевых кислот — силикатов — ввиду сложности их состава традиционной является запись формулы силиката как смешанного оксида. В случае стекол это полностью оправдано и тем, что они являются нестехиометрическими смесями солей и тем, что они аморфны и не имеют регулярной структуры. Основное технологически ценное качество стекла — его пластичность, при высоких температурах позволяющая определенными приемами формировать из него изделия различных назначений и форм. Пластичность стекла — следствие его аморфного строения и некоторой гибкости цепей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Содержание оксидов других элементов придает стеклам разнообразные ценные свойства: твердость, жаростойкость, устойчивость к выщелачиванию и действию химических реактивов. Содержание V_2O_5 , например, придает стеклу тугоплавкость и жаропрочность, наличие BaO и V_2O_5 — химическую стойкость, содержание PbO и оксидов переходных металлов — высокий показатель преломления и различные окраски. Особенно ценятся оптические свойства — прозрачность, коэффициент преломления, цвет, превращающие стекло в материал для изготовления красивой утвари и посуды.

Кристаллические силикаты и алюмосиликаты. Природные и синтетические кристаллические силикаты, как и поликремниевые кислоты и кварц, имеют в качестве структурной единицы кремнекислородный тетраэдр SiO_4 (см. рис. 18.8). Кремнекислородные тетраэдры всегда соединяются друг с другом только одной вершиной и никогда ребрами или гранями. В результате этого существует большое многообразие кристаллических силикатных структур — простые и циклические анионы, существующие в ряде минералов. Каждый конкретный способ соединения кремнекислородных тетраэдров SiO_4 в пространстве называется *кремнекислородным мотивом* минерала. Различные минералы могут иметь одинаковые мотивы, так как кремнекислородная анионная часть у них одна и та же и различаются они лишь катионами. К числу простейших по мотивам относятся «островные» силикаты (рис. 18.9).

Так, самыми простыми являются ортосиликат магнезия **оливин** $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ и диортосиликат **тортвейтит** $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в которых существуют анионы SiO_4^{4-} и $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Островными также оказываются силикаты с замкнутыми циклическими анионами

$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, образующие минералы **бенитоит** $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и **берилл** $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Соединяясь в цепные и ленточные полианионы, кремнекислородные тетраэдры образуют два больших класса минералов: *пироксены* и *амфиболы*. Пироксены имеют простейший повторяющийся фрагмент $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, амфиболы — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (рис. 18.10).

Катионы, положительный заряд которых нейтрализует отрицательный заряд силикатных полианионов пироксенов и амфиболов, располагаются между цепями и лентами. Этими катионами обычно являются катионы щелочных (Li^+ , Na^+ , K^+), щелочно-земельных (Mg^{2+} , Ca^{2+}) металлов, а также Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . К числу пироксенов и амфиболов относится большое число минералов, масса которых в сумме превышает 15% массы земной коры. К числу амфиболов относится **асбест**, волокнистая структура и легкая расщепляемость которого объясняются относительно слабой связанностью амфиболовых лент друг с другом.

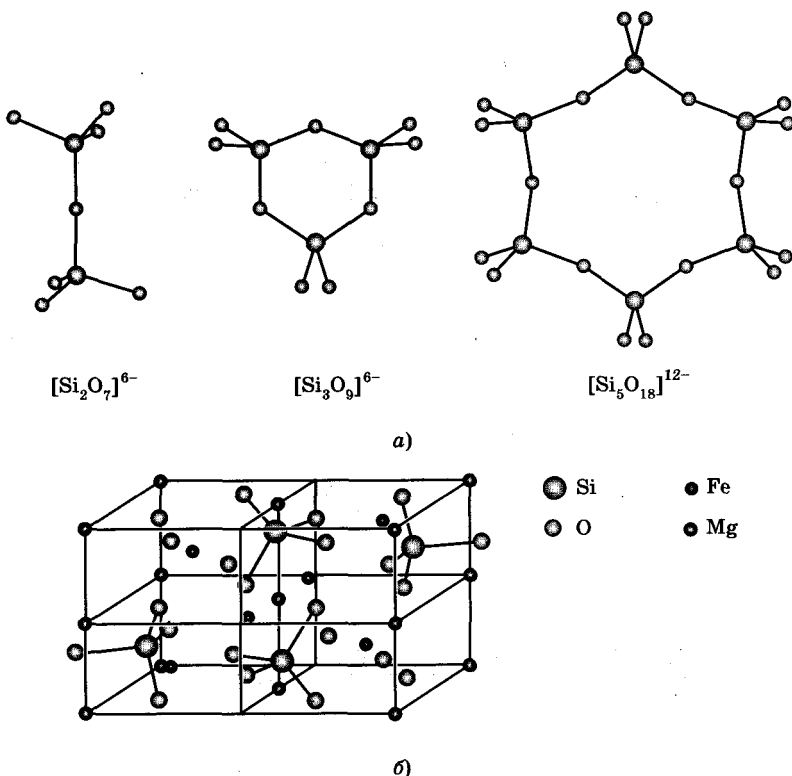


Рис. 18.9. Структура островных силикатов: а — полимерные анионы; б — кристаллическая решетка оливина

Амфиболовые ленты мысленно легко достроить и превратить их в бесконечные слоистые анионы (рис. 18.11). Минералы с такими слоистыми или листовыми анионами широко распространены в природе. Силикатные слои в них могут иметь не только шестиугольные ячейки, как в амфиболовой ленте. К числу таких слоистых минералов относят слюды, в которых часть кремнекислородных тетраэдров заменена на алюмокислородные AlO_4^{5-} . Слоистая структура этих алюмосиликатов проявляется в чешуйчатости, в их способности расщепляться на пластинки. Примером слюд с простым составом может служить **МУСКОВИТ** $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Мусковит является, как видно из его формулы, минералом, в котором алюминий в виде алюмокислородного тетраэдра включен в мотив, и, кроме того, катион Al^{3+} нейтрализует отрицательный заряд алюмосиликатных слоев. Мусковит можно назвать алюмосиликатом алюминия.

К числу слоистых относится группа минералов, образующих *глины*. Некоторые из них обладают так называемой пакетной

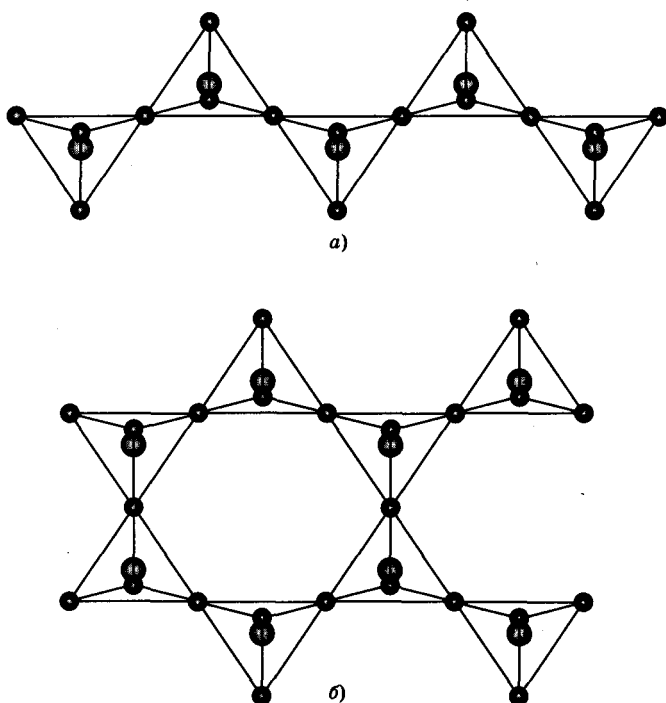


Рис. 18.10. Структура цепных полианионов — пироксенов (а) и ленточных полианионов — амфиболов (б)

структурой. Например, каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ имеет пакет из двух слоев: слоя из кремнекислородных тетраэдров и слоя из октаэдрически окруженных атомами кислорода атомов алюминия. Первый слой имеет отрицательный, а второй — положительный заряд. Минералы типа каолинита не являются алюмосиликатами. Это силикаты алюминия.

Наиболее распространенными в природе являются каркасные силикаты, анионы которых имеют трехмерное строение. Как и двухмерные ячейки в случае слоистых минералов, их трехмерные полости могут быть разных размеров и иметь разные формы. К числу каркасных алюмосиликатов относятся *полевые шпаты* — важнейшие породо- и почвообразующие минералы. Их масса составляет около 50% массы земной коры. По

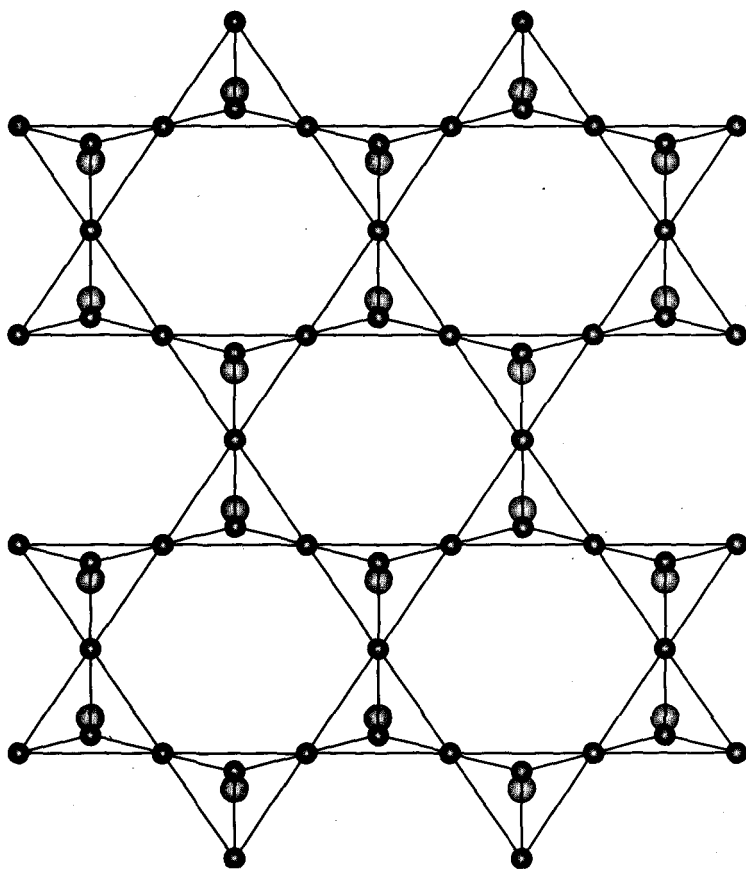


Рис. 18.11. Структура листового полианиона

катионам, входящим в структуру, различают натриево-кальциевые (плагиоклазы $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) и щелочные (ортотлаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) полевые шпаты.

Многие каркасные алюмосиликаты с крупными полостями и каналами, называемые *цеолитами*, способны обменивать свои катионы с внешними водными растворами. Искусственные цеолиты находят широкое применение как средство селективного выделения веществ. Их называют «молекулярными ситами», так как размер их каналов и полостей строго определяет «габариты» молекул, способных проникнуть внутрь их кристаллов.

18.5. Значение соединений кремния в природе и сельском хозяйстве

Соединения кремния в растениях и почве. Кремний — один из тех необходимых микроэлементов, в которых растения никогда не испытывают недостатка. Он входит в состав биомассы растений. Его содержание в золе злаков составляет 18—20%. Биохимические роли кремния еще не выявлены. В стеблях растений его присутствие увеличивает их прочность и уменьшает полегаемость. Внесение в почву растворимого силиката натрия повышает усвоение фосфатов из бедных ими почв. Кремний необходим животным на стадии развития скелета.

Минеральные кремнийсодержащие компоненты почв очень разнообразны, их нельзя описать кратко. Поэтому рассмотрим только типичные кремниевые минералы, составляющие или основную массу почв, или почти обязательно в нее входящие.

Средний состав почвы отличается от среднего состава земной коры и включает более 40 элементов. Большинство из них присутствует в ней в количестве менее 0,05%, но шестнадцать элементов имеют содержание 0,05% или более:

Элемент	O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	Na
Массовая доля, %	49,0	33,0	7,1	3,7	2,0	1,3	1,3	0,6
Элемент	Mg	H	Ti	N	P	S	Mn	Ba
Массовая доля, %	0,6	0,5	0,46	0,10	0,08	0,08	0,08	0,05

Из приведенных данных видно, что *силикаты* и *алюмосиликаты* — *главные минералы почв*. Помимо этих обширных классов соединений в почве обычно в заметных количествах присутствуют оксиды и гидроксиды алюминия и железа, карбо-

наты, фосфаты и сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов и гумус, содержащий углерод, кислород и азот.

Среди кремниевых минералов главным является кварц. Его содержание обычно превышает 60% массы почвы и достигает 90% в песчаных почвах. Кварц находится в почве преимущественно в виде песка и пыли. Его участие в химических реакциях почвы очень невелико ввиду его химической инертности. Но в последнее время обнаружена его подвижность, обусловленная растворимостью аморфных и мелкокристаллических форм SiO_2 в почвенных водах. Масштабы круговорота SiO_2 и кремния в целом еще не оценены.

Следующие по важности минералы почв — полевые шпаты и слюды, являющиеся алюмосиликатами. Их составы описаны в разделе 18.4. Эти классы минералов участвуют в очень медленных обменных реакциях с почвенными растворами. Гораздо важнее то, что в результате их выветривания, т. е. разрушения под действием воды, CO_2 , микроорганизмов и перемены температур возникают так называемые вторичные минералы и освобождаются катионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.

Вторичные алюмосиликаты и силикаты алюминия — каолинит, монтмориллонит, гидрослюды — образуют группу глинистых минералов, которые, возникая в процессе выветривания, обычно имеют малый размер частиц. Именно эти минералы и родственные им образуют коллоидные, илистые и реже — пылеватые фракции почв. Они обладают набухаемостью, пластичностью, способностью к ионному обмену и создают благоприятные химические условия корневого питания растений. Другая их роль — создание благоприятных физических условий. Микрочастицы этих минералов вместе с другими минералами, вследствие своей липкости, пластичности и набухания в воде, образуют микроагрегатную структуру почв как физически необходимую среду корнеобитания. Микроагрегатный уровень создает условия для проникновения в почву растущих корневых волосков, для движения почвенных растворов и воздуха по микротрещинам и т. п. Микроагрегатный уровень почвенной структуры необходим и как условие хорошего закрепления растений в почве, и по ряду других причин, в том числе причин экологического характера. Почва является средой обитания многих организмов, с которыми растения сосуществуют и вступают в самые разнообразные взаимодействия.

Алюмосиликаты — главные ионообменники почв. Способностью к обмену катионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} облада-

ют почвообразующие минералы трех групп: *монтмориллонитовой*, *каолинитовой* и *гидролюдистой*. Принцип образования ионообменных свойств у этих минералов одинаков. Рассмотрим, например, пространственную структуру, образуемую связями $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Mg}-\text{O}$ в монтмориллоните. Монтмориллонит в чистом виде имеет состав $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и не обладает ионообменными качествами. В почве же преобладают его модификации, наделенные этими качествами. Монтмориллонит относится к пакетным слоистым минералам. Его пакет построен из трех слоев: двух, состоящих из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , и третьего, лежащего между ними слоя алюмокислородных октаэдров AlO_6 . На рис. 18.12 показаны два кремнекислородных слоя, образующих листовые поверхности с характерным кремнекислородным мотивом (см. рис. 18.11). Каждый тетраэдр SiO_4 верхнего слоя имеет вершину, обращенную вниз и занятую атомом кислорода с одной ненасыщенной связью. Точно так же каждый тетраэдр SiO_4 нижнего слоя имеет по одной обращенной вверх вершине с ненасыщенным кислородом. Именно эти обращенные в сторону алюмокислородного слоя кислородные атомы с ненасыщенными связями образуют вместе с гидроксильными группами средний слой алюмокислородных октаэдров. Особенность этого слоя показана на рис. 18.13. В разрезе система связей трехслойного пакета показана на рис. 18.14. Из этого рисунка, а также из рис. 18.12 видно, что наружные слои пакета монтмориллонита образованы атомами кислорода. Эти атомы имеют несвязывающие электронные пары и способны образовывать водородные связи с водой. Иными словами, поверхности пакетов монтмориллонита гидрофильны. Слои воды между двумя параллельными плоскостями двух па-

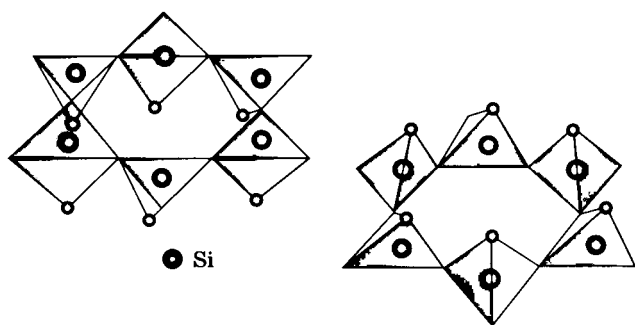


Рис. 18.12. Два слоя кремнекислородных тетраэдров, которые могут быть связаны одним или несколькими слоями октаэдров

кетов монтмориллонита могут быть тоньше или толще в зависимости от содержания влаги. Монтмориллонит может набухать в воде, всасывать воду. При этом расстояние между пакетами минерала может изменяться довольно сильно и вмещать сотни слоев воды (см. рис. 18.14).

Природные монтмориллониты отличаются от чистого минерала состава $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ тем, что часть кремнекислородных тетраэдров SiO_4 замещена на алюмокислородные тетраэдры AlO_4 , а часть катионов Al^{3+} в кислородных октаэдрах среднего слоя пакета — на катионы Mg^{2+} . Эти замещения Si^{4+} на Al^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} создают ионообменные свойства природных монтмориллонитов по отношению к катионам типа NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Это объясняется тем, что кислородная структура замещенных модификаций содержит то же число атомов кислорода, а замещения Si^{4+} на Al^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} создают на плоских пакетах минерала большое число отрицательных зарядов. Его пакеты становятся очень крупными анионами, заряд которых компенсируется положительными зарядами катионов, входящих в водный слой межпакетного пространства. Так как эти водные слои имеют большую толщину, находящиеся в них катионы могут двигаться, сохраняя гидратные оболочки почти такими же, как в обычных водных растворах, а также обмениваться с внешними почвенными растворами. Пакеты монтмориллонита, разделенные слоем водного раствора, могут легко сдвигаться относительно друг друга, так как жидкая вода обладает малой вязкостью. Способность поглощать воду и набухать в ней, пластичность и липкость — это свойства глинистых минералов монтмориллонита, каолинита и гидрослюд. Именно они образуют коллоидные, илстые и пылеватые фракции глин-ионообменников.

Соединения кремния в сельском хозяйстве. Главная область использования силикатов — строительство. Первое место

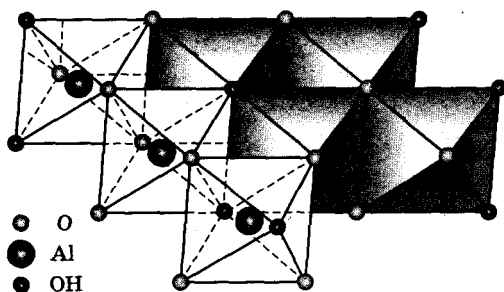


Рис. 18.13. Строение слоя алюмокислородных октаэдров: три октаэдра, лежащих в левом ряду, показаны «прозрачными»

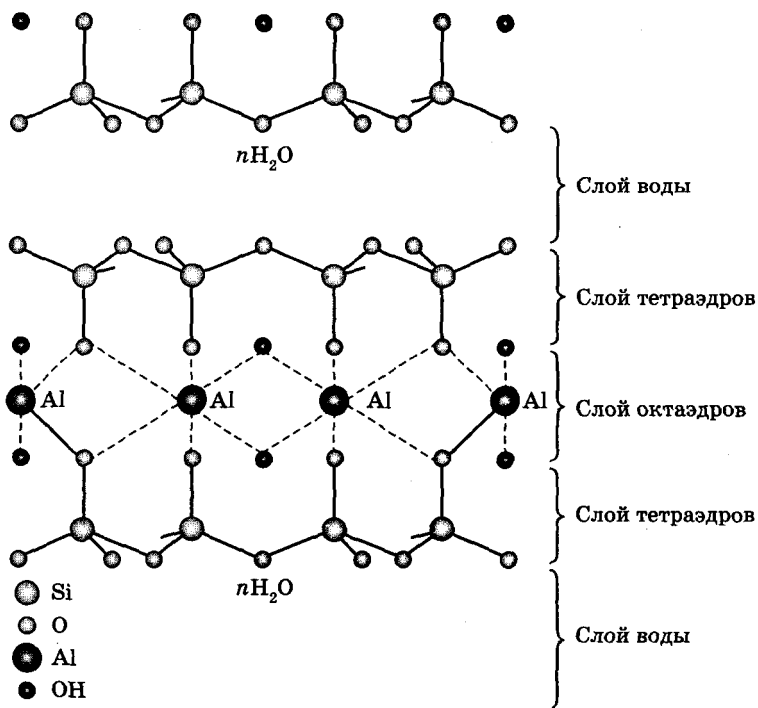


Рис. 18.14. Разрез трехслойного пакета монтмориллонита

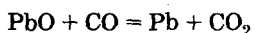
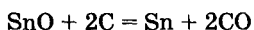
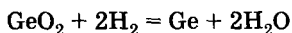
в мировом производстве силикатной продукции занимает цемент. Кирпич занимает второе, а обычное оконное стекло — третье место. Помимо них в строительстве большое значение имеют огнеупорные и химически стойкие материалы: изделия из ситаллов и строительная керамика (керамическая облицовочная плитка, керамические трубы и т. п.). Новые виды особо прочной керамики начинают применять как конструкционный материал для двигателей внутреннего сгорания и в других механизмах с движущимися частями. Для изготовления бытовой посуды и санитарно-технических изделий используют стекло, фарфор, фаянс, глиняную неэмалированную керамику.

18.6. Германий, олово, свинец

Элементное состояние. Германий — хрупкое вещество серебристого цвета с металлическим блеском. Олово образует две кристаллические модификации. Выше температуры $13,2^\circ\text{C}$ ус-

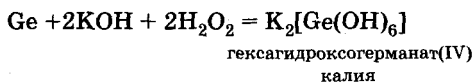
тойчива β -модификация (белое олово) — серебристо-белый блестящий мягкий, пластичный металл. Ниже 13,2 °С устойчива α -модификация — порошкообразное серое олово. Свинец — мягкий, пластичный металл синевато-серого цвета. В ряду Ge—Sn—Pb происходит ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств.

Получение. Германий, олово и свинец получают при помощи следующих реакций:

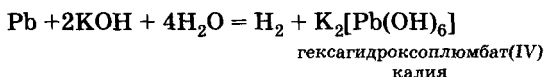
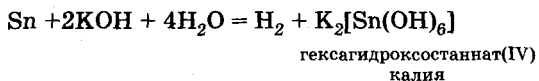


Химические свойства. При обычных условиях германий, олово и свинец довольно инертны в химическом отношении. Германий и олово устойчивы к действию воздуха и воды. Свинец не окисляется в сухом воздухе, а во влажном покрывается пленкой оксидов, после чего окисление прекращается. Все три элемента при обычной температуре или небольшом нагревании взаимодействуют с галогенами с образованием галогенидов. При нагревании они реагируют с кислородом, серой, селеном и теллуrom. Германий и олово не реагируют с водородом, азотом, кремнием и углеродом. Свинец не реагирует с водородом. С более электроположительными элементами германий, олово и свинец образуют *германиды, станныды и пльмбиды*.

Все три элемента довольно устойчивы к действию кислот: германий и свинец не растворяются в разбавленных серной и хлороводородной кислотах, олово реагирует с ними очень медленно. Олово реагирует с азотной и с концентрированной хлороводородной кислотами. Свинец лучше всего растворяется в разбавленной азотной и уксусной кислотах с образованием **нитрата свинца** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и **ацетата свинца** $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Германий взаимодействует со щелочами в присутствии H_2O_2



Олово и свинец реагируют с растворами щелочей с выделением водорода:



Бинарные соединения. При переходе от соединений германия к соединениям свинца наблюдается уменьшение ковалентного и усиление ионного характера химических связей.

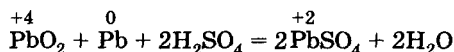
Гидриды. В ряду бесцветных газообразных веществ герман GeH_4 — станнан SnH_4 — плумбан PbH_4 имеет место уменьшение устойчивости. Гидриды германия образуют гомологический ряд соединений с общей формулой $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$, максимальное значение $n = 9$. Олово кроме станнана образует с водородом соединение состава Sn_2H_6 .

Галогениды. Известны все ди- и тетрагалогениды германия, олова и свинца, за исключением PbBr_4 и PbI_4 , которые не могут образоваться из-за сильной окислительной способности Pb^{4+} .

Из дигалогенидов наибольший интерес представляет **дихлорид олова** SnCl_2 , который находит применение как сильный восстановитель. **Тетрахлорид олова** SnCl_4 используют как протраву при крашении тканей и для утяжеления натурального шелка.

Оксиды. Все три элемента образуют оксиды ЭО и диоксиды ЭО₂. Оксиды германия, олова и свинца амфотерны. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями. GeO и SnO — сильные восстановители. PbO очень устойчив. Он окисляется кислородом только при прокаливании. Оксид германия GeO при растворении в воде дает германиевую кислоту H_2GeO_2 .

Диоксид германия GeO_2 растворяется в воде с образованием полимерных анионов, например $\text{HGe}_5\text{O}_{11}^-$. Эти растворы имеют кислую реакцию. Диоксиды олова SnO_2 и свинца PbO_2 не растворяются в воде. Они амфотерны. При взаимодействии с щелочами образуют комплексные соединения, например гексагидрокостаннат(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и гексагидроксоплумбат(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. PbO_2 — сильный окислитель. Он находит применение в свинцовых аккумуляторах, где источником энергии служит окислительно-восстановительная реакция компропорционирования:



Свинец кроме оксида и диоксида образует с кислородом еще одно соединение: **ортоплумбат(IV) свинца(II)** Pb_3O_4 , которое известно под тривиальным названием **свинцовый сурик**. Его используют как пигмент в антикоррозионных красках.

Комплексные соединения. Катионы Sn^{2+} и Pb^{2+} образуют в водных растворах умеренно прочные комплексные соединения типа $[\text{SnCl}_3]^-$, $[\text{SnBr}_3]^-$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ и весьма прочные комплексы с би- и полидентатными O- и N-донорными лигандами. Так, например, $\lg K_{\text{уст}}$ для $[\text{PbЭДТА}]^{2-}$ составляет 18,2.

Германий, олово и свинец в природе. Германий и олово присутствуют в небольших количествах в почве. Содержание обоих элементов оценивается равным 1,1 мг/кг почвы. Германий и олово очень токсичны для растений.

Среднее содержание свинца в почве составляет 32 мг/кг. Свинец мало токсичен для растений, но очень токсичен для теплокровных животных и человека. Источниками свинца в природе служат выбросы металлургических предприятий и широкое использование тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ в качестве добавки к бензину для повышения его октанового числа. Свинец содержится также в красках для защиты металлов от коррозии, в красителях для цветной печати и свинцовых аккумуляторах. Еще одним источником загрязнения окружающей среды соединениями свинца является охотничья дробь. Проглоченные птицами и животными дробинки растворяются в имеющем кислую реакцию желудочном соке с образованием Pb^{2+} . Для людей, не имеющих контактов с соединениями свинца по роду их профессиональной деятельности, главную опасность представляет свинец, содержащийся в пище. К счастью, большинство соединений свинца мало растворимо в воде, что препятствует их всасыванию в желудочно-кишечном тракте. Хорошо растворимы только нитрат, ацетат и соли некоторых других органических кислот.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Сравните строение наружных электронных уровней атомов углерода, азота и кислорода и попытайтесь дать качественное объяснение того факта, что в биологически активных молекулах больше всего атомов углерода, меньше кислорода и еще меньше азота. Для каких классов биологически активных молекул это утверждение является верным? В какой мере? В каком смысле?
2. Кислотными дождями называются атмосферные осадки с pH меньше 5,6. Может ли растворение CO_2 в воде атмосферных осадков дать pH 5,6? Решите задачу количественно, учитывая, что в 1 л воды растворяется 0,9 л CO_2 .
3. Набухающие природные ионообменники типа монтмориллонита поглощают катионы из внешних растворов, «предпочитая» их в соответствии с рядом: $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$. Объясните этот ряд, исходя из свойств катионов и свойств монтмориллонита.
4. Какие химические и физические свойства природных и искусственных силикатов делают их важнейшими строительными материалами?

ЭЛЕМЕНТЫ VA-ПОДГРУППЫ: АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Особенности химических связей азота с водородом, углеродом и кислородом, а фосфора с кислородом. Различная природа важных классов соединений этих элементов.

Термодинамическая неустойчивость большинства химических соединений азота, ее причины и проявление в химии и природе.

Химия молекулярного азота, аммиака и его производных, оксидов азота, азотной кислоты и ее солей.

Особенности азота как биогенного элемента. Специфика химических связей азота в биомолекулах. Важные азотсодержащие биомолекулы, их значение в деятельности растительных и животных клеток.



Значение азота как элемента питания. Круговорот азота в природе. Азотные удобрения, экологические аспекты их применения.

Особенности термодинамической устойчивости различных соединений фосфора в земных условиях. Их причины и проявления в химии и природе.

Химия ортофосфорной кислоты и ее солей. Конденсированные фосфорные кислоты и их соли.

Особенности фосфора как биогенного элемента. Специфика поведения и значение соединений фосфора в биосистемах. Важные биомолекулы, содержащие фосфор.

Значение фосфора как элемента питания. Круговорот фосфора в природе.

Фосфорные удобрения и экологические аспекты их применения.

19.1. Общие свойства азота, фосфора и других элементов VA-подгруппы

Элементы VA-подгруппы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi — сильнее различаются по свойствам, чем элементы других групп. Эти различия ярко проявляются в химических формах существования элементов VA-подгруппы, а также в типах и функциях образуемых ими биологически активных веществ (табл. 19.1).

Распространение в природе. Большая часть азота на Земле находится в свободном состоянии в виде двухатомных молекул N_2 в атмосфере. Массовая доля азота в воздухе составляет 75,6%, а объемная доля равна 78,09%. В воздухе содержатся также небольшие количества аммиака NH_3 , образующегося при гниении органических веществ, и кислородсодержащих соединений азота (оксидов и кислот), источниками которых служат грозы, извержения вулканов, деятельность почвенных микроорганизмов и человека. Промышленное значение имеют биогенные месторождения натриевой (чилийской) селитры $NaNO_3$ и калиевой (индийской) селитры KNO_3 , которые образовались в местностях с устойчивым сухим и жарким климатом. Азот содержится также в каменном угле (1,0—2,5%) и нефти (0,2—1,7%). Суммарное содержание всех химических форм азота в гидросфере составляет $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Массовая доля азота в живом веществе биосферы намного выше, чем в литосфере. Общее содержание азота в биомассе составляет примерно 10 млрд т.

Таблица 191. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы VA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
N	$1 \cdot 10^{-2}$	Натриевая селитра $NaNO_3$, калиевая селитра KNO_3	Белки, нуклеиновые кислоты. Все важнейшие биохимические функции клетки
P	0,105	Апатит $Ca_5(PO_4)_3F$	ДНК, РНК, мембранные фосфолипиды, АТФ, АДФ. Перенос и накопление химической энергии
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Арсенопирит $FeAsS$, реальгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3	Очень токсичен
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	Антимонит Sb_2S_3 , самородная сурьма	Токсична
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Висмутин Bi_2S_3 , самородный висмут	Токсичен

Важнейший фосфорсодержащий минерал — апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$. Чаще всего $\text{X} = \text{F}$, в этом случае минерал называют фторапатитом. Фторид-ионы могут замещаться также на Cl^- (тогда минерал называется хлорапатит), OH^- (гидроксилапатит), CO_3^{2-} (карбонатапатит) и O^{2-} (оксиапатит). Апатиты — главная составная часть горных пород **фосфоритов**, которые служат сырьем для производства фосфорных удобрений. В живом веществе биосферы содержится $5 \cdot 10^9$ т фосфора.

Мышьяк, сурьма и висмут изредка встречаются в самородном состоянии, но главным образом в виде соединений, чаще всего сульфидов.

Свойства атомов. Сопоставление внутренних электронных остовов, валентных и вакантных подуровней показывает, что различия в физических и химических свойствах элементов обусловлены в основном особенностями строения электронных оболочек атомов (табл. 19.2). Атомы элементов этой подгруппы имеют совпадающие по строению валентные подуровни (ns^2np^3), различные электронные остовы и вакантные подуровни. Два электрона валентных s -подуровней спарены, три электрона p -подуровней заселяют орбитали этих подуровней по одному. Электронная структура азота выделяется отсутствием вакантных подуровней, энергетически близких к наполовину заполненному $2p$ -подуровню. У фосфора есть один вакантный d -подуровень, а мышьяк, сурьма и висмут имеют несколько вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням.

Химические свойства. Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма проявляют промежуточный между металлами и неметаллами характер, а у висмута преобладают металлические свойства.

Большие различия химии азота и фосфора определяются и отражаются приведенными ниже энергиями связей их атомов с атомами электроотрицательных элементов:

Связь	N—H	N—C	N=C	N—N	N—O	N=O	N—F
Энергия, кДж/моль	391	292	615	163	201	607	272
Связь	P—H	P—C	P=C	P—N	P—O	P=O	P—F
Энергия, кДж/моль	322	272	—	—	415	584	490

Энергия σ -связей азота с водородом и углеродом заметно выше, чем энергии σ -связей фосфора с теми же элементами. Отсюда естественно ожидать, что соединений со связями N—H

Таблица 19.2. Характеристики свойств элементов VA-подгруппы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфигурация валентных подуровней	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	4s ² 4p ³	5s ² 5p ³	6s ² 6p ³
Электроотрицательность	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Степени окисления	-3, -2, <u>0</u> , +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>
Ковалентный радиус, пм	55	95	125	145	155
Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	150	190	200	220	—
Основные типы гибридизации	sp ³ , sp ²	sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²			
Основные геометрические формы соединений	Тригональная пирамида, тетраэдр, плоский треугольник	Тригональная пирамида с валентным углом ~90°, тетраэдр, тригональная бипирамида, октаэдр			
Плотность, г/см ³	1,025 · 10 ⁻³ (газ)	1,83 (белый)	5,72	6,69	9,79
Температура плавления, °C	-210	44,14 (белый)	815	630	271
Температура кипения, °C	-195,8	287 (белый)	613 (сублимация)	1637	1560

и N—C должно быть много, а соединений со связями P—H и P—C сравнительно мало. Кроме одинарных σ-связей азот образует более прочные связи N=C, N=N и N≡C и N≡N. Напротив, σ-связи азота с кислородом и фтором гораздо менее проч-

ны, чем связи P—O и N=O. Двойные связи P=O и N=O имеют приблизительно равные энергии, но связи азота с кислородом не придают соответствующим соединениям азота термодинамической устойчивости.

Благодаря высокой прочности связей фосфора с кислородом и галогенами широко распространены соответствующие неорганические и органические соединения этого элемента. В органических веществах, кроме того, большую роль играют связи P—C.

19.2. АЗОТ

Молекулярный азот. Азот (диазот) N_2 — бесцветный газ без запаха и вкуса, имеющий несколько меньшую плотность, чем воздух, мало растворимый в воде.

В химии азота молекула N_2 играет особую роль, которая объясняется ее исключительной устойчивостью. Почти все другие соединения азота в обычных условиях термодинамически неустойчивы и могут самопроизвольно разлагаться с выделением N_2 . Существование этих соединений связано с кинетической затрудненностью реакций их разложения.

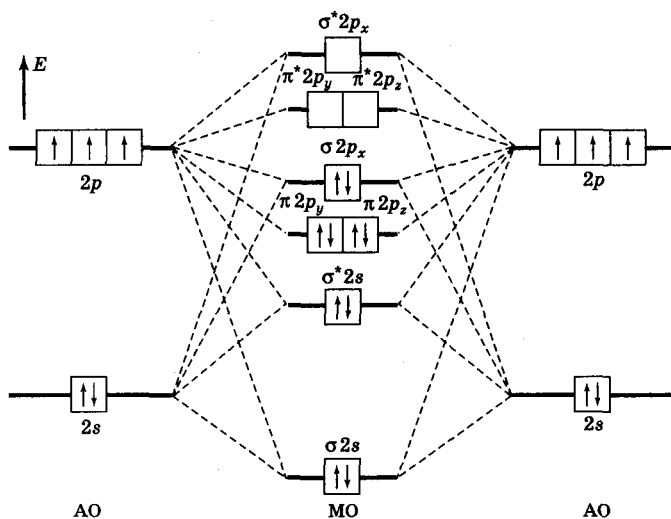
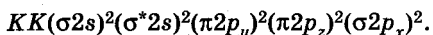


Рис. 19.1. Схема заполнения энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы N_2

Схема заполнения электронами энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы N_2 показана на рис. 19.1. Молекула имеет электронную конфигурацию



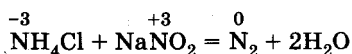
Десять валентных электронов $2s$ - и $2p$ -подуровней заполняют пять молекулярных орбиталей. Расположенные ниже остальных $\sigma 2s$ - и $\sigma^* 2s$ -орбитали (связывающая и разрыхляющая) из-за компенсации своих энергетических вкладов практически ничего не вносят в энергию образования N_2 . Заполнение трех последующих связывающих орбиталей соответствует образованию одной $\sigma 2p$ - и двух $\pi 2p$ -связей. Суммарная энергия тройной связи в N_2 очень велика и составляет 941 кДж/моль.

Разрыхляющие орбитали $\pi^* 2p_z$ и $\pi^* 2p_y$ расположены гораздо выше, чем верхняя связывающая орбиталь $\sigma 2p_x$. Для перехода одного электрона с верхней связывающей орбитали на одну из разрыхляющих орбиталей требуется энергия в сотни килоджоулей на моль, поэтому возбуждение молекулы N_2 — чрезвычайно энергоемкий и трудный процесс. Молекулу N_2 в соответствии с теорией валентных связей можно изображать как имеющую несвязывающие электронные пары у каждого атома азота $:N \equiv N:$, но в действительности электронная плотность сосредоточена в основном между атомами (рис. 19.2).

Азот не поглощает свет из-за того, что энергия фотонов видимого спектра недостаточна для возбуждения молекулы N_2 , поэтому азот бесцветен в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Так как молекулы $:N \equiv N:$ имеют симметричное распределение электронной плотности (см. рис. 19.2) и не обладают электрическими дипольными моментами, между ними действуют слабые дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Отсутствие дипольного момента — причина малой растворимости N_2 в воде и других полярных растворителях. По этой же причине у него очень низкие температуры плавления и кипения (см. табл. 19.2).

Получение. В лаборатории азот можно получить в результате реакции компропорционирования, происходящей при смешении растворов хлорида аммония и нитрита натрия:



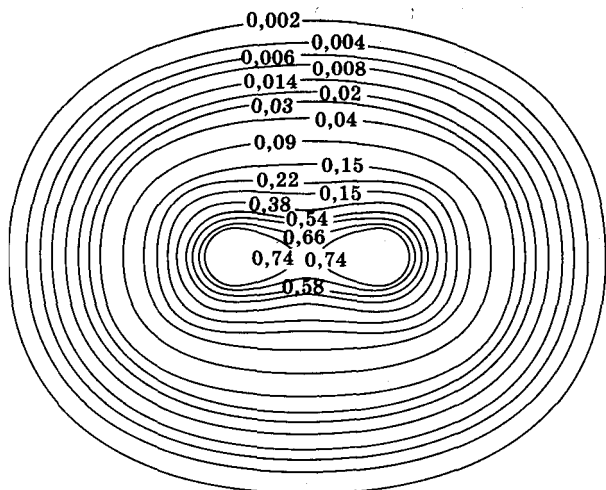
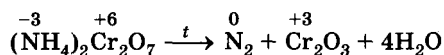


Рис. 19.2. Распределение электронной плотности (ат. ед.) в молекуле N_2 (1 ат. ед. = $7,71 \cdot 10^{11}$ Кл/м³)

или при разложении дихромата аммония:



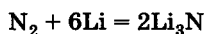
Обычно же в лаборатории используют газообразный азот из стальных баллонов, где он сжат до давления ≈ 15 МПа (≈ 150 атм).

В промышленности получение азота осуществляется *ректификацией* жидкого воздуха. Ректификация — это разделение летучих компонентов жидких растворов за счет их многократного испарения и конденсации в специальных ректификационных колоннах. В верхней части ректификационных колонн концентрируется жидкий кислород, имеющий более высокую температуру кипения (-183 °С), чем азот ($-195,8$ °С), а в нижней части колонн — жидкий азот.

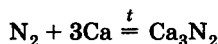
Жидкий азот широко используют как низкотемпературный хладагент. В частности, для хранения спермы ценных пород животных, в производстве некоторых пищевых продуктов, в научных исследованиях.

Основная масса азота, используемого в промышленности, расходуется для синтеза аммиака. Газообразный азот применяют также для создания регулируемой газовой среды при хранении плодоовощной продукции, для проведения ряда промышленных процессов в инертной атмосфере, а также для перекачивания легковоспламеняющихся жидкостей.

Химические свойства. Очень большая энергия связи, трудность возбуждения, отсутствие электрического дипольного момента, очень слабая донорная способность молекулы служат причинами химической инертности азота. При обычных температурах самопроизвольно происходит только медленная реакция с металлическим литием, на поверхности которого образуется слой нитрида лития:

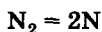


Повышение температуры до 400—500 °С умеренно активизирует азот, и он начинает реагировать с щелочно-земельными металлами, образуя ионные *нитриды*:

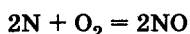


При очень высоких температурах азот реагирует с бериллием, алюминием, бором, кремнием с образованием нитридов этих элементов.

Сильная активация азота достигается в плазме электрического разряда. Удары быстрых электронов возбуждают молекулу N_2 , и она диссоциирует в плазме с образованием химически очень активного атомного азота с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$. Этот процесс в естественных условиях происходит в грозовых разрядах — молниях:

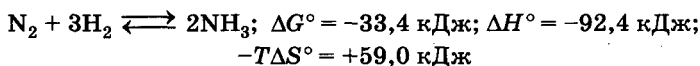


Активный атомный азот воздуха вступает при этом в реакцию образования оксида азота(II):



В электрическом разряде азот реагирует также с натрием и белым фосфором с образованием нитридов Na_3N и P_3N_5 .

Повышение температуры активизирует азот лишь в отношении небольшого числа реакций. Важнейшая из них — реакция взаимодействия с водородом, обычно называемая реакцией синтеза аммиака:



Для осуществления этой реакции требуются высокие температуры (от 450 до 500 °С), высокие давления (≈ 30 МПа) и катализаторы.

Это обуславливает сложность технологии и высокую себестоимость производства аммиака и азотных удобрений, так как все

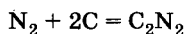
синтетические соединения азота получаются в химической промышленности из NH_3 .

Перечисленные выше условия проведения реакции позволяют, во-первых, повысить скорость реакции и, во-вторых, сместить равновесие в сторону продукта реакции — аммиака. Даже лучшие металлические катализаторы обеспечивают достаточно высокую скорость прохождения этой реакции лишь при температурах выше 673 К (400 °С). Однако при увеличении температуры резко уменьшается константа равновесия: $K(673 \text{ К}) = 1,4 \cdot 10^{-1}$, $K(873 \text{ К}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}^{-2}$. При таких температурах равновесные концентрации аммиака при обычном давлении снижаются до $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л. Получить значительный выход аммиака удастся только используя особенности стехиометрии реакции и принцип Ле Шателье. Так как из 3 моль H_2 и 1 моль N_2 образуется 2 моль NH_3 , увеличение давления сдвигает равновесие в этой гомогенной газовой системе вправо и выходы аммиака при высоких давлениях и температурах достигают десятков процентов.

Прохождение реакции синтеза аммиака на металлических катализаторах указывает еще на один способ активации инертной молекулы N_2 . Как показывают результаты исследований, проведенных в последние годы, молекулярный азот может взаимодействовать с атомами переходных металлов как лиганд, проявляя при этом свойства, аналогичные свойствам молекулы CO .

При такой координации один из атомов азота передает несвязывающую пару электронов для взаимодействия с вакантными орбиталями атома металла. Образующаяся связь делается более прочной за счет взаимодействия d -электронов металла с вакантными разрыхляющими π^* -орбиталями молекулы N_2 . Координация резко ослабляет тройную связь, и азот приобретает возможность вступать в реакции. Однако эти реакции не являются самопроизвольными ($\Delta G_{\text{реакции}} > 0$) и для их протекания требуется подвод энергии. Такой механизм реализуется на *нитрогеназе* — природном катализаторе фиксации азота клубеньковыми микроорганизмами. В белковой глобуле этого фермента существует сложный активный центр — сульфидный комплекс молибдена и железа. Он способен не только координировать азот, но и превращать его в аммиак. Эта ферментативная реакция не может идти самопроизвольно и происходит за счет энергии аденозинтрифосфата (АТФ).

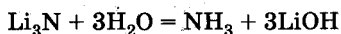
При взаимодействии азота с раскаленным угольным коксом образуется циан:



Азот не реагирует с галогенами и серой.

Бинарные соединения. Известны бинарные соединения азота со всеми *s*- и *p*-элементами второго и третьего периодов (табл. 19.3). Они разделяются на нитриды и молекулярные соединения азота. Нитриды — это соединения азота с элементами, электроотрицательность которых меньше, чем электроотрицательность азота.

Нитриды *s*-элементов — это кристаллические соединения с преимущественно ионной связью. В кристаллических решетках присутствуют катионы металлов и нитрид-ионы N^{3-} , имеющие устойчивую электронную конфигурацию благородного газа неона $2s^2 2p^6$. Ионные нитриды подвергаются гидролизу с образованием аммиака и гидроксидов соответствующих металлов:



Нитрид бора BN, нитрид алюминия AlN, нитрид кремния Si_3N_4 — твердые кристаллические вещества с преимущественно ковалентной связью. При обычных условиях они не реагируют с водой, кислородом воздуха, растворами кислот и оснований. Их устойчивость к нагреванию и химическим воздействиям сохраняется вплоть до очень высоких температур. На этом основано их использование в качестве огнеупорных материалов. Благодаря высокой твердости они находят применение в качестве абразивных материалов.

Газообразные, жидкие и твердые молекулярные соединения азота [соединения с галогенами (за исключением трифторида азота NF_3), оксиды, нитрид серы S_4N_4 , циан C_2N_2] термодинамически неустойчивы. Однако из-за кинетической инертности многие из них играют важную роль в химии и биологии. Особенно большое значение имеют соединения азота с водородом и кислородом, испытывающие взаимные превращения в природном круговороте азота. Соединения азота с углеродом рассмотрены в гл. 18.

Аммиак. Молекула NH_3 имеет геометрию тригональной пирамиды. Углы между связями составляют $107,78^\circ$, т. е. очень близки к тетраэдрическим. Атом азота имеет несвязывающую электронную пару, вносящую вклад в электрический дипольный момент молекулы (рис. 19.3). Связи $\text{N}-\text{H}$ обладают малой степенью ионности, так как электроотрицательности азота

Таблица 19.3. Бинарные соединения азота и их значения $\Delta G_{f, 298}$ (кДж/моль)

						NH ₃ (г) -16
Li ₃ N (к) -155	Be ₃ N ₂ (к) -538	BN (к) -228	C ₂ N ₂ (г) +297	N ₂ (г) 0,00	N ₂ O ₅ (к) +114	NF ₃ (г) -91
Na ₃ N (к) -4 ($\Delta H_{f, 298}^{\circ}$)	Mg ₃ N ₂ (к) -401	AlN (к) -287	Si ₃ N ₄ (к) -643	P ₃ N ₅ (ам) -160	S ₄ N ₄ (к) > +400	NCl ₃ (ж) +235
Ионные нитриды		Ковалентные нитриды		Ковалентные молекулярные соединения		

(3,04) и водорода (2,2) довольно близки. Поэтому положительные заряды на атомах Н (+0,27) и втрое больший отрицательный заряд на атоме N невелики. Средняя энергия ковалентных σ -связей N—H велика и составляет 391 кДж/моль. Аммиак бесцветен, так как в молекуле NH₃ нет вакантных орбиталей, расположенных энергетически близко к связывающим.

Молекулы NH₃ имеют большие электрические дипольные моменты ($4,44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), поэтому они способны к энергичным диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействиям. Благодаря высокой электроотрицательности азота аммиак может образовывать водородные связи. На одну молекулу в жидком аммиаке приходится в среднем меньше двух водородных связей. В жидком аммиаке существует трехмерная структура, обусловленная образованием водородных связей и диполь-ди-

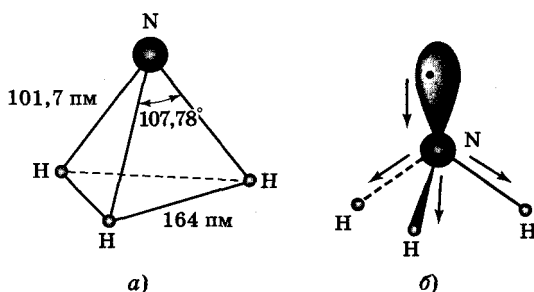


Рис. 19.3. Строение молекулы аммиака:

а — геометрические размеры; б — полярность молекулы (стрелками указаны направления электрических дипольных моментов связей и электрического дипольного момента, возникающего в результате наличия несвязывающей электронной пары)

полными взаимодействиями молекул NH_3 . Эта структура является более рыхлой, чем структура воды, где каждая молекула имеет около четырех водородных связей с соседними молекулами. Поэтому плотность жидкого аммиака гораздо ниже, чем плотность воды: 0,68 против 1,00 г/см³. По этой же причине температура кипения (-33 °С) и плавления (-78 °С) жидкого аммиака ниже, чем у воды. Образование водородных связей и диполь-дипольное взаимодействие между молекулами NH_3 и H_2O приводят к неограниченной растворимости жидкого аммиака в воде. Растворимость газообразного NH_3 в воде при обычных условиях составляет 700 объемов в 1 объеме жидкой воды. Массовая доля аммиака в насыщенном растворе при 20 °С равна 33,1%, что соответствует концентрации 17,2 моль/л. Молекула NH_3 имеет большой электрический дипольный момент, поэтому жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель. В нем хорошо растворяются многие соли.

Хотя химические свойства аммиака весьма разнообразны, их можно объединить в пять групп и связать с главными характеристиками молекулы NH_3 .

- Наличие у атомов Н положительных зарядов и электронной пары у атома N придает аммиаку способность отщеплять и присоединять протон и проявлять в растворах свойства амфолита, подобного воде.

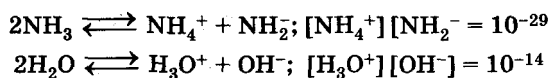
- Ковалентный характер трех связей N—H предполагает возможность замещения водорода и на электроотрицательные, и на электроположительные заместители.

- Наличие неподеленной электронной пары у атома азота придает аммиаку свойства N-донорного лиганда.

- Степень окисления атома азота -3, поэтому аммиак — слабый восстановитель. Степень окисления атомов водорода +1 указывает на возможность проявления водородом аммиака окислительных свойств.

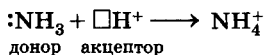
- Для NH_3 и особенно для его производных большое значение имеет их способность образовывать водородные связи.

Аммиак как амфолит. Чистый жидкий аммиак подобно воде способен к диссоциации, но ионное произведение у него гораздо меньше, чем у воды:

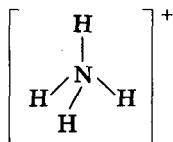


Образующиеся катион аммония NH_4^+ и амид-ион NH_2^- аналогичны катиону оксония H_3O^+ и гидроксид-иону OH^- .

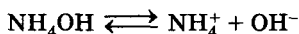
Катион аммония NH_4^+ образуется по донорно-акцепторному механизму:



Он имеет форму правильного тетраэдра:



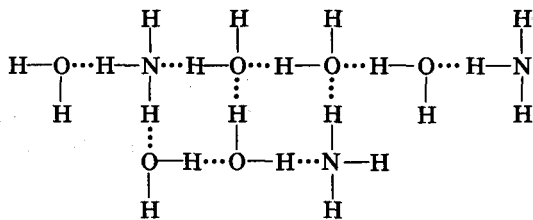
Гидроксид аммония NH_4OH обычно рассматривают как слабое основание



с константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

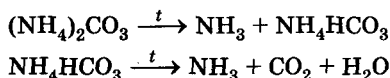
Однако в действительности это соединение в водных растворах не существует. Водные растворы аммиака, как разбавленные, так и концентрированные, представляют собой специфические системы. В этих растворах молекул NH_4OH или соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нет как таковых, а существуют связанные водородными связями в нерегулярную трехмерную структуру молекулы аммиака и воды:



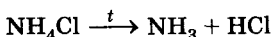
Появление в водном растворе аммиака катионов NH_4^+ и гидроксид-ионов OH^- объясняется тем, что молекула NH_3 прочнее связывает катион H^+ , чем молекула H_2O .

Соли аммония во многом аналогичны солям щелочных металлов, особенно солям калия, так как радиус катиона NH_4^+ (151 пм) почти равен радиусу катиона K^+ (152 пм). $\Delta G_{\text{образования}}$ ионных решеток солей аммония сравнимы с $\Delta G_{\text{образования}}$ ионных решеток солей калия. Соли аммония редко содержат кристал-

лизационную воду, но всегда хорошо растворимы в воде. Вместе с тем они заметно отличаются от солей щелочных металлов способностью катиона NH_4^+ отщеплять протон. Поэтому соли аммония и летучих кислот возгоняются с разложением при невысоких температурах. При этом чем слабее кислота, тем легче возгоняются аммонийные соли этой кислоты. Легкость возгонки связана с силой кислот, потому что возгонка происходит с полной диссоциацией соли на NH_3 и соответствующую летучую кислоту. Так, например, карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ неустойчив уже при комнатной температуре:



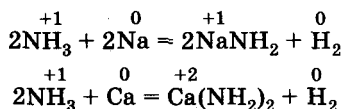
а хлорид аммония NH_4Cl возгоняется только при температурах выше 250°C :



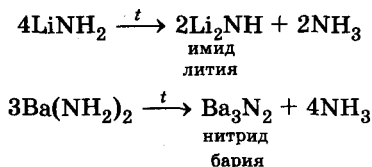
Наконец, соли аммония иначе, чем соли щелочных металлов, ведут себя в водных растворах. Соли аммония испытывают гидролиз по катиону. При этом, естественно, гидролиз протекает сильнее, если соль образована слабой кислотой. Соли аммония со слабыми кислотами, таким образом, неустойчивы и термически и гидролитически.

Реакции замещения водорода в молекуле аммиака. Эти реакции очень разнообразны и протекают с заместителями различной электроотрицательности.

При взаимодействии аммиака с щелочными и щелочно-земельными металлами происходят реакции окислительно-восстановительного замещения, в которых азот не изменяет своей степени окисления, а водород восстанавливается. Щелочные и щелочно-земельные металлы растворяются в жидком аммиаке и медленно реагируют с ним, образуя бесцветные солеобразные *амиды*:

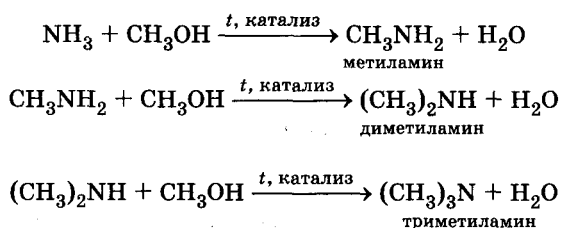


Прокаливание амидов приводит к образованию *имидов* и *нитридов*:

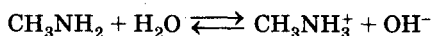


Очень большое значение имеют производные аммиака, в которых водород замещен на углерод, имеющий электроотрицательность (2,55), близкую к электроотрицательности водорода (2,2).

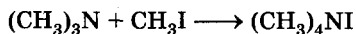
В химической промышленности используют *амины* — производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Возникающие при таком замещении связи N—C по прочности сравнимы со связями N—H (см. раздел 19.1). В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают *первичные* (замещен один атом H), *вторичные* (замещены два атома H) и *третичные* (замещены три атома H) *амины*. Существует несколько способов получения этих веществ. Их можно получить, например, при взаимодействии аммиака со спиртами в присутствии катализаторов, ускоряющих процесс дегидратации:



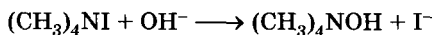
Растворенные в воде амины, подобно аммиаку, проявляют свойства слабых оснований:



Если на третичный амин подействовать алкилгалогенидом, то образуется четвертичная аммониевая соль, содержащая *катион алкиламмония*, который можно рассматривать как катион аммония, в котором все четыре атома водорода замещены на углеводородные радикалы. Например, при взаимодействии триметиламина с метилиодидом образуется соль иодид тетраметил-аммония:

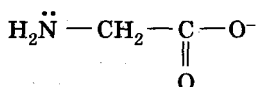


Соли, содержащие катионы алкиламмония, — кристаллические вещества. Из четвертичных аммониевых солей можно получить четвертичные аммониевые основания. Например, из иодида тетраметил-аммония можно получить гидроксид тетраметил-аммония:



Четвертичные аммониевые основания — сильные электролиты, сравнимые по силе с гидроксидами натрия и калия.

Аммиак и его производные как лиганды. У аммиака и его производных, за исключением тригалогенидов азота, очень сильно выражена электроно-донорная способность. Поэтому аммиак, а также практически все соединения, имеющие аминогруппы и группы $\text{>C}=\ddot{\text{N}}-\text{R}$, являются *N*-донорными лигандами, образующими комплексные соединения с катионами многих металлов. Эти же свойства присущи и многим хелатообразующим лигандам, имеющим один, два или более донорных атомов азота. К числу *N*-донорных лигандов относятся, например, этилендиамин и этилендиаминтетраацетат-ион, описанные в табл. 13.2, а также глицинат-ион



и глицилглицинат-ион $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}^-$.

Обычно при образовании комплексных соединений с участием *N*-донорных лигандов сохраняется такая же конфигурация координационной сферы, которая существует в аквакомплексах того же иона-комплексобразователя. Комплексы с *N*-донорными лигандами чаще всего лабильны, т. е. они быстро образуются и быстро диссоциируют. О прочности комплексов с этими *N*-донорными лигандами можно судить по значениям $\lg K_{1 \text{ уст}}$, представленным в табл. 19.4.

Комплексы сложных лигандов, имеющих *N*-донорные группы, очень многочисленны. Среди них следует выделить металлопротеины, включая металлоферменты, в которых катион металла и лиганды белковой природы связаны в очень прочное целое. Существуют, кроме того, белки и ферменты, активируемые ме-

Таблица 19.4. Значения $\lg K_{1 \text{ уст}}$ некоторых комплексных соединений с *N*-донорными лигандами в водных растворах при 25 °С

Комплексы	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
[M(NH ₃) ₆] ²⁺	0,23	—	0,80	1,40	2,11	2,79	4,15	2,37
[M(Этилендиамин) ₂] ²⁺	0,37	—	2,73	4,28	5,93	7,66	10,72	5,92
[M(ЭДТА)] ²⁻	9,12	11,0	14,04	13,09	16,2	18,56	18,79	16,5
[M(Глицин)] ⁺	3,44	1,38	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52
[M(Глицилглицин)] ⁺	1,06	1,25	2,15	—	3,49	4,49	6,04	3,80

таллами, т. е. менее прочные и более лабильные комплексные соединения. В этих комплексах функциональными донорными группами, включающими азот, могут быть аминогруппы $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$,

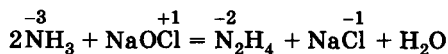
триалкиламиногруппы $-\ddot{\text{N}}\langle$, пептидные группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{N}}\text{H}-$ и ряд других.

Координация металлов белками изменяет электронное и структурно-геометрическое состояние белка, т. е. его конформацию, а это изменяет его реакционную способность и тем самым обеспечивает его химические функции как молекулярного механизма.

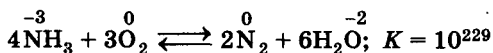
Окислительно-восстановительные реакции аммиака.

Как уже отмечалось, аммиак проявляет свойства очень слабого окислителя и очень медленно окисляет растворенные в нем щелочные и щелочно-земельные металлы с выделением водорода. Степень окисления азота при этом не изменяется. Вместе с тем известно большое число реакций, в которых NH_3 и катион NH_4^+ проявляют восстановительные свойства и окисляются до соединений с более высокими степенями окисления атома азота.

Гипохлориты в растворе окисляют NH_3 до гидразина, в котором оба атома азота имеют степень окисления -2 :

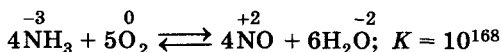


Кислород окисляет аммиак до молекулярного азота с очень большой константой равновесия:



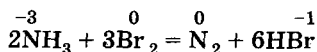
Эта реакция не идет при контакте аммиака с воздухом, но в пламени аммиак сгорает полностью.

Большую роль в производстве азотной кислоты и соединений азота играет каталитическое окисление NH_3 до NO , в котором азот имеет степень окисления $+2$:

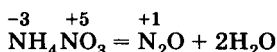


Хотя константа равновесия этой реакции много меньше, ее осуществляют в промышленности с высоким выходом оксида азота(II) за счет выбора избирательно действующего катализатора при температурах $750-900^\circ\text{C}$.

Аммиак окисляется также галогенами в водных растворах при обычной температуре с образованием или галогенозамещенных производных (см. с. 401), или молекулярного азота:



Многие реакции окисления катиона аммония NH_4^+ проходят в твердой фазе при нагревании как внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции:



Некоторые производные аммиака. Важную роль в химии и агрохимии азота играют гидразин N_2H_4 , гидроксилламин NH_2OH и мочевины (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Гидразин N_2H_4 можно считать продуктом замещения одного атома водорода молекулы аммиака $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ на аминогруппу $-\text{NH}_2$. У каждого из двух атомов азота в молекуле N_2H_4 имеется неподеленная электронная пара. Эти электронные пары препятствуют вращению групп $-\text{NH}_2$ вокруг оси, проходящей через ядра атомов азота. Вследствие этого молекула N_2H_4 имеет конфигурацию, изображенную на рис. 19.4. Такое взаимное расположение в пространстве полярных связей $\text{N}-\text{H}$ и несвязывающих электронных пар приводит к появлению у молекулы гидразина большого электрического дипольного момента, благодаря которому N_2H_4 смешивается в любых отношениях с водой и аммиаком, молекулы которых также полярны. Сильные ион-дипольные взаимодействия служат причиной растворимости в гидразине многих солей.

Гидразин — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, сходная по температурам замерзания ($1,5^\circ\text{C}$) и кипения (114°C) с водой. Причина сходства заключается в том, что молекулы обоих веществ способны образовывать по четыре водородные связи.

Благодаря наличию у каждого из двух атомов азота несвязывающих электронных пар гидразин проявляет донорные свойства и может связывать катионы водорода, образующиеся при диссоциации молекул воды. Эти донорно-акцепторные взаимо-

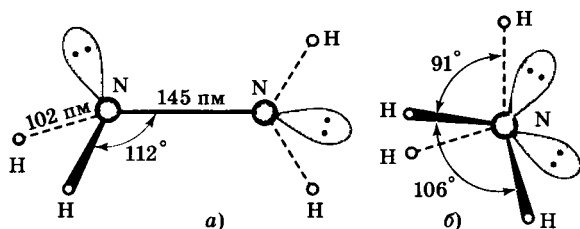
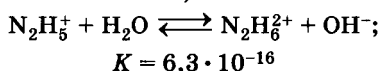
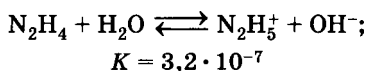


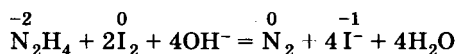
Рис. 19.4. Структура молекулы гидразина: а — вид сбоку; б — вид с торца молекулы

действия придают гидразину свойства слабого двухкислотного основания:



Соответственно гидразин образует два ряда солей, содержащих катионы гидразиния (1+) N_2H_5^+ и гидразиния (2+) $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$.

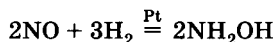
Так как два атома азота в молекуле N_2H_4 связаны слабой N—N-связью, а степень окисления азота в этом соединении -2 , гидразин — довольно сильный восстановитель. Например, он восстанавливает в щелочной среде слабый окислитель I_2 :



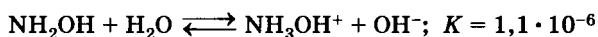
Подобно аммиаку гидразин образует органические производные. Одно из таких производных — несимметричный диметилгидразин $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$, который благодаря малой прочности связи N—N служит лучшим ракетным топливом. На основе гидразина синтезируют регуляторы роста растений и лекарственные средства. Предположительно он образуется как промежуточный продукт в реакции азотфиксации — восстановлении N_2 до NH_3 .

Гидроксиламин NH_2OH можно рассматривать как производное аммиака, в молекуле которого один атом водорода замещен на гидроксильную группу —OH. Его молекула имеет форму тригональной пирамиды (рис. 19.5).

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 35°C . Он неустойчив при нагревании и взрывоопасен ввиду слабости σ -связи N—O и неустойчивости степени окисления азота -1 . Гидроксиламин получают каталитическим восстановлением NO молекулярным водородом:



Гидроксиламин — слабое основание:



Он образует соли гидроксиламиния NH_3OH^+ .

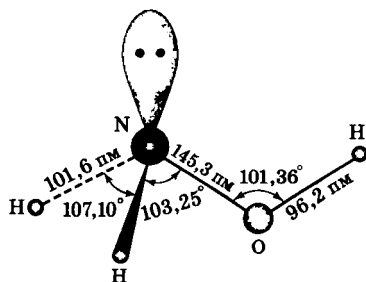
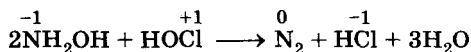
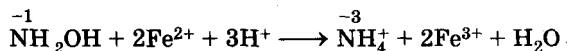


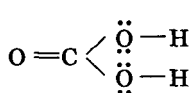
Рис. 19.5. Структура молекулы гидроксиламина

Гидроксиламин проявляет свойства окислителя и восстановителя:

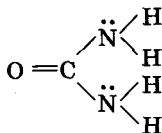


Гидроксиламин — промежуточный продукт в реакции микробиологической нитрификации.

Мочевина (карбамид) по строению молекулы — аналог угольной кислоты, но в ней с углеродом связаны не две гидроксильные группы —ОН, а две амидные группы —NH₂:

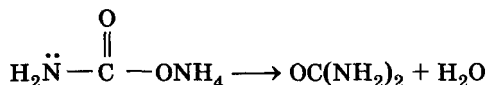
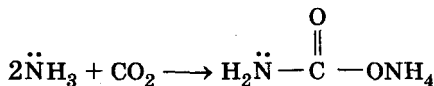


угольная кислота



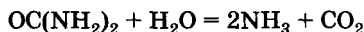
мочевина

Мочевина — бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха, охлаждающее на вкус. Она легко возгоняется в вакууме, не достигая температуры плавления (133 °С). Мочевина хорошо растворима в воде и жидком аммиаке. Получение мочевины осуществляют с помощью двух последовательно проходящих реакций при 180 °С и давлении около 20 МПа:



В первой реакции получается карбамат — аммонийная соль карбаминовой кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$, которая является промежуточным соединением между угольной кислотой и мочевиной. Во второй реакции происходит термическое разложение карбамата аммония.

При кипячении водных растворов мочевины, содержащих кислоты или щелочи, она гидролизуеться:

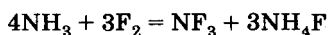


Эта реакция медленно идет и в почвенных растворах. Благодаря ей азот мочевины переходит в усвояемый растениями аммиак.

Мочевина — конечный продукт белкового обмена у многих беспозвоночных и большинства позвоночных животных и человека.

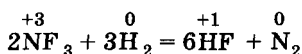
Соединения с галогенами. Азот с галогенами непосредственно не реагирует. Соединения со связями N—Г, где Г = F, Cl, Br, I, получают косвенными путями. За исключением трифторида азота NF₃, соединения азота с галогенами — термодинамически неустойчивые, опасные в обращении вещества.

Трифторид азота NF₃ получают по реакции



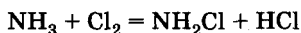
NF₃ — бесцветный газ, молекула которого построена аналогично молекуле NH₃, но, несмотря на большую геометрическую близость, свойства этих соединений очень различны. Прежде всего азот в NF₃ имеет степень окисления +3, а не -3, как в аммиаке. Электрические дипольные моменты связей направлены в NF₃ иначе: атомы фтора несут частичные отрицательные заряды. Поэтому электрические дипольные моменты связей N—F компенсируют электрический дипольный момент свободной электронной пары NF₃. Это резко снижает температуру кипения NF₃ ($t_{\text{кип}} = -209^\circ\text{C}$) и приводит к очень слабой донорной способности этого соединения.

Положительная степень окисления азота в NF₃ делает это соединение сильным окислителем. При нагревании с водородом происходит бурная реакция:

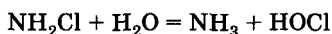


Связи N—Cl много слабее, чем связи N—F, и потому жидкий при обычных условиях **трихлорид азота NCl₃** — взрывоопасное вещество.

Практическое значение имеет **моноклорамин NH₂Cl**, который является промежуточным продуктом хлорирования аммиака в водном растворе:



Моноклорамин, известный под товарным названием «хлорамин», широко используют как дезинфицирующее средство, благодаря тому, что в его водных растворах образуется сильный окислитель — хлорноватистая кислота:



Оксиды. Оксиды азота имеют две существенные особенности. Первая состоит в том, что при обычных температурах эти соединения термодинамически неустойчивы и должны самопро-

изволью распадаться на молекулярный азот и кислород, что видно из приведенных ниже значений $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$:

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль	+104,1	+87,6	+140,6	+52,3	+79,2	95,3

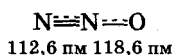
Этого, однако, не происходит, так как соответствующие реакции имеют слишком высокие энергии активации. Вторая особенность заключается в том, что при наличии окислителей, восстановителей и воды происходят превращения оксидов. При небольших изменениях условий равновесия в соответствующих системах легко сдвигаются в сторону тех или иных продуктов.

Существует пять оксидов азота со степенями окисления азота +1, +2, +3, +4 и +5. Азот в этих соединениях имеет или sp -, или sp^2 -гибридизацию. Некоторые оксиды имеют кратные или полукратные связи азота с кислородом, энергия этих связей возрастает с их кратностью:

Соединение и связь	$ON\equiv O$	$NN\equiv O$	$N\equiv O$	$N\equiv O^+$
Кратность связи	1,5	1,5	2,5	3
Энергия связи, кДж/моль	468	535	627	1046

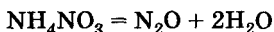
Оксид диазота [оксид азота(I), закись азота] N_2O — бесцветный газ ($t_{кип} = -89^{\circ}C$, $t_{пл} = -91^{\circ}C$) со сладковатым вкусом, вызывающий при малых дозах смех, благодаря чему его называют веселящим газом. При больших дозах он оказывает анестезирующее действие, поэтому его используют в медицине. N_2O — один из продуктов нитрификации почвенного азота.

Молекула N_2O линейна:

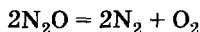


Центральный атом азота имеет две sp -гибридные орбитали. Молекула N_2O обладает небольшим дипольным моментом, поэтому оксид диазота умеренно растворим в воде.

Получение N_2O осуществляют медленным разложением нитрата аммония при $250^{\circ}C$:

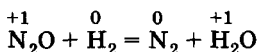
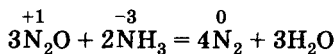


При нагревании выше $500^{\circ}C$ оксид азота(I) разлагается на азот и кислород:



Оксид диазота — несолеобразующий оксид. Он не взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей.

Оксид диазота — сильный окислитель. Реакции N_2O с аммиаком и водородом могут сопровождаться взрывом:



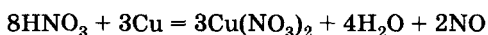
В водном растворе N_2O взаимодействует с катионом олова Sn^{2+} , восстанавливаясь до NH_2OH ; раствор SO_2 в воде восстанавливает N_2O до молекулярного азота.

Монооксид азота NO [оксид азота(II), окись азота] — бесцветный, малорастворимый в воде газ. Имеет более низкие температуры кипения и плавления, чем N_2O : $t_{кип} = -152^\circ C$, $t_{пл} = -164^\circ C$. Он токсичен, связывает гемоглобин крови.

В отличие от молекул N_2 и CO в NO имеется неспаренный электрон, который находится на разрыхляющей π -орбитали, поэтому кратность связи $N \equiv O$

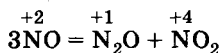
$$w = \frac{6 - 1}{2} = 2,5.$$

В лаборатории монооксид азота можно получить при действии 8 М раствора азотной кислоты на металлическую медь:



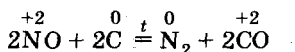
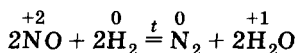
В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты. В природе он образуется при грозовых разрядах в атмосфере и при денитрификации почвенного азота.

Монооксид азота термодинамически неустойчив. При повышенных давлениях и температурах он диспропорционирует:

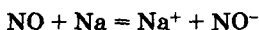


Монооксид азота — несолеобразующий оксид. Он не взаимодействует с водой и разбавленными растворами кислот и щелочей.

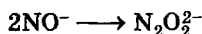
Монооксид азота проявляет и окислительные, и восстановительные свойства. Как окислитель реагирует при нагревании со многими веществами, в том числе простыми:



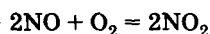
При взаимодействии NO с щелочными металлами образуется *нитроксил-ион* NO⁻, который является электронным аналогом молекулы O₂ и имеет кратность связи 2:



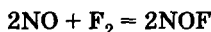
Нитроксил-ион NO⁻, по-видимому, играет роль промежуточного соединения в обратимых процессах нитрификации. Он димеризуется с образованием *гипонитрит-иона*:



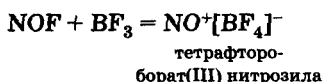
Для NO характерна также роль восстановителя. Промышленное значение имеет окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV), являющееся важной стадией в процессе получения азотной кислоты:



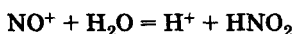
Реагирует NO и с другими окислителями, например, образуя с галогенами газообразные галогениды нитрозила:



Молекула NO относительно легко теряет электрон, превращаясь в прочный *катион нитрозила* NO⁺, *изоэлектронный молекулам* N₂ и CO. Этот катион образует соли нитрозила:



В водных растворах соли нитрозила гидролизуются:

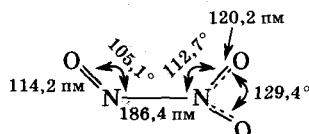


Монооксид азота может быть лигандом в комплексных соединениях. При составлении названий комплексных соединений, в которых NO выступает в качестве лиганда его называют «нитрозил». Например, [Fe(H₂O)₅NO]SO₄ — сульфат нитрозилпентаакважелеза(II), [Fe(NO)₄] — тетранитрозилжелезо, Na₂[Fe(NO)(CN)₅] — пентацианонитрозилферрат(III) натрия.

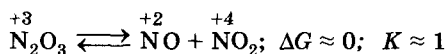
В живых организмах молекулы NO образуются в результате окисления аминокислоты аргинина при помощи фермента NO-синтазы и могут регулировать многие биологические процессы. Молекулы NO служат сигнальными частицами, регулирующими тонус сосудов. Их биологическая активность оказывает влияние на рост и развитие живых существ, на их память и способность к обучению. Они помогают организму бороться с бактериями, раковыми клетками и грибами.

Триоксид диазота [оксид азота(III), азотистый ангидрид] N_2O_3 существует в виде светло-синих кристаллов при температуре ниже $-101^\circ C$.

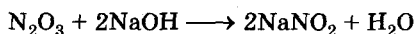
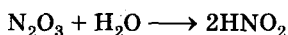
Молекула N_2O_3 имеет плоское строение:



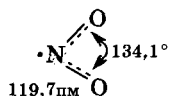
Жидкий N_2O_3 при низких температурах имеет интенсивную синюю окраску. С повышением температуры он приобретает зеленый цвет вследствие частичного разложения и смешения с NO_2 . В жидком и газообразном состоянии N_2O_3 неустойчив и частично диспропорционирует:



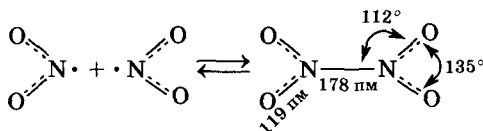
Обратная реакция, проводимая при пониженных температурах, служит для получения N_2O_3 . С водой N_2O_3 реагирует, образуя азотистую кислоту. Со щелочами — с образованием нитритов:



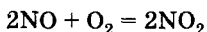
Диоксид азота [оксид азота(IV)] NO_2 — бурый, очень токсичный газ. Молекула NO_2 нелинейная:



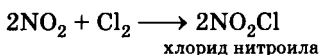
Ее неспаренный электрон находится на связывающей орбитали. Благодаря этому при повышении давления и понижении температуры NO_2 переходит в бесцветный димер:



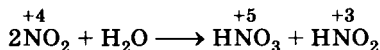
Молекула димера — **тетраоксида диазота** N_2O_4 — плоская. При $22^\circ C$ N_2O_4 конденсируется в жидкость, при $-11^\circ C$ — замерзает. Оксид азота(IV) получают окислением NO как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты:



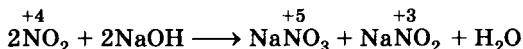
Диоксид азота — сильный окислитель и умеренный восстановитель. В NO_2 сгорают многие металлы, уголь, сера, фосфор, превращаясь в высшие оксиды. Взаимодействуя с окислителями, NO_2 образует соли катиона нитроила NO_2^+ , аналога молекулы CO_2 с sp -гибридизацией орбиталей атома азота:



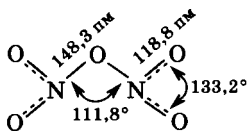
NO_2 взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот:



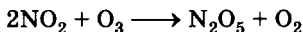
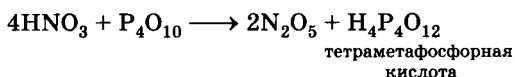
а со щелочами NO_2 реагирует с образованием нитратов и нитритов:



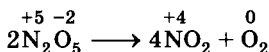
Пентаоксид диазота [оксид азота(V), азотный ангидрид] N_2O_5 — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее $t_{\text{пл}} = +45$ °С и состоящее из катионов нитроила NO_2^+ и нитрат-ионов NO_3^- . Его более точное название для этого состояния — нитрат нитроила. Выше 33 °С N_2O_5 возгоняется с образованием молекулярной формы. Молекула газообразного пентаоксида диазота имеет неплоскую структуру:



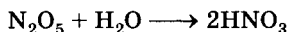
N_2O_5 получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора P_4O_{10} или из NO_2 окислением озоном:



Пентаоксид диазота термодинамически неустойчив. При комнатной температуре он самопроизвольно разлагается:



Пентаоксид диазота — очень сильный окислитель, превосходящий азотную кислоту. Он окисляет уголь, серу, фосфор до CO_2 , SO_3 и P_4O_{10} . Оксид азота(V) поглощает влагу из воздуха и образует азотную кислоту:



Нитриды серы. Азот с серой непосредственно не реагирует, поэтому нитриды серы получают косвенными путями.

Например, N_4S_4 получают в безводной среде при взаимодействии серы с аммиаком. Это вещество представляет собой оранжево-желтые кристаллы ($t_{пл} = 179\text{ }^\circ\text{C}$). Циклические молекулы N_4S_4 изогнуты таким образом, что атомы серы в них образуют тетраэдр (рис. 19.6); N_4S_4 термодинамически неустойчив: при нагревании выше температуры плавления разлагается со взрывом. Кроме N_4S_4 , известны также циклические нитриды серы составов: N_2S_2 , N_2S_3 , N_3S_3 , N_2S_4 и их многочисленные производные.

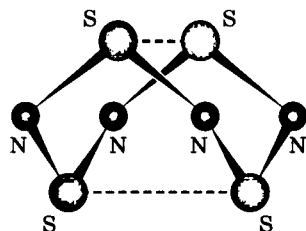


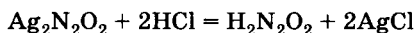
Рис. 19.6. Структура молекулы N_4S_4

Нитриды фосфора. При взаимодействии азота с парами фосфора в электрическом разряде образуется смесь аморфных нитридов фосфора P_3N_5 и PN .

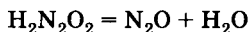
Нитриды фосфора химически довольно устойчивы: они не разлагаются холодной водой и растворами кислот (HCl , HNO_3) и щелочей.

Кислородсодержащие кислоты азота и их соли. Как и оксиды азота, кислородсодержащие кислоты термодинамически неустойчивы и при наличии подходящих условий легко вступают в реакции, в результате которых образуются другие кислоты, их соли или оксиды азота.

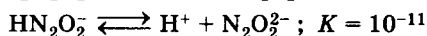
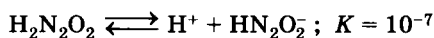
Азотноватистая кислота, гипонитриты. Азотноватистая кислота $H_2N_2O_2$ — бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе, хорошо растворимое в воде. Ее получают действием хлороводородной кислоты на нерастворимый в воде гипонитрит серебра:



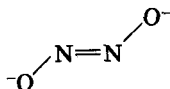
Термодинамически азотноватистая кислота неустойчива: при $25\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается:



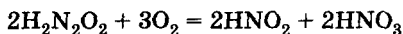
Азотноватистая кислота — слабая двухосновная кислота:



Она образует два ряда солей: *гипонитриты*, например $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, и *гидрогипонитриты*, например NaNH_2O_2 . Гипонитрит-ион имеет *транс-конфигурацию*:



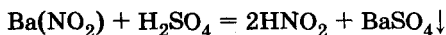
У *азотноватистой кислоты* преобладают *восстановительные свойства*. Она легко окисляется кислородом воздуха до азотной и азотистой кислот:



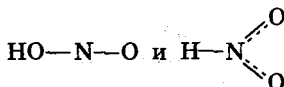
Азотистая кислота, нитриты. В свободном состоянии азотистая кислота неизвестна. Она разлагается даже в водных растворах, особенно при нагревании



Растворы азотистой кислоты получают действием неорганических кислот на ее соли — *нитриты*. Не содержащий других ионов раствор можно получить по реакции



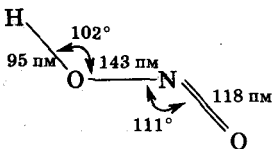
Азотистая кислота существует в двух таутомерных формах:



Каждой из форм соответствуют свои органические производные, содержащие соответственно нитритогруппу $-\text{ONO}$ или нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Первая форма существует в виде *цис-* и *транс-*изомеров:



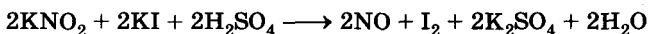
Более устойчивый *транс-*изомер имеет следующие геометрические размеры:



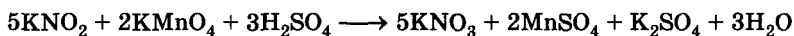
Азотистая кислота — слабая кислота:



Азотистая кислота и ее соли — нитриты — проявляют и окислительные, и восстановительные свойства, так как содержат азот в промежуточной степени окисления +3. Как окислители они реагируют с восстановителями средней силы:

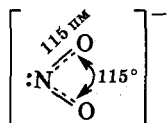


Напротив, в реакциях с сильными окислителями нитриты проявляют свойства восстановителей и окисляются до нитратов



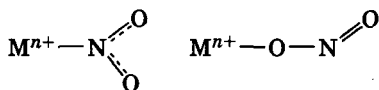
Восстановление NO_2^- до NO и окисление NO_2^- до NO_3^- — составные части цикла круговорота азота в природе.

Нитриты калия, натрия и бария хорошо растворимы в воде, нитриты переходных металлов малорастворимы. Нитрит-ион имеет угловую форму:

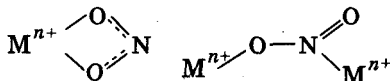


Атом азота в NO_2^- образует три sp^2 -гибридных орбитали, одна из которых занята несвязывающей электронной парой, а две другие перекрываются с p -орбиталями атомов кислорода с образованием σ -связей. Негибридизованная p -орбиталь атома азота перекрывается еще с двумя p -орбиталями атомов кислорода, образуя делокализованную π -связь.

Нитрит-ион может быть лигандом в комплексных соединениях. При этом донорным атомом может быть как атом азота, так и атом кислорода:



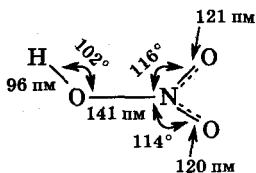
Нитрит-ион может быть не только монодентатным, но и бидентатным лигандом, образуя донорно-акцепторные связи как с одним, так и с двумя ионами-комплексообразователями:



При составлении наименований комплексных соединений с анионом NO_2^- в качестве лиганда его называют «нитрито», например, комплексное соединение $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ называется гексанитритокобальтатом(III) натрия.

Нитриты токсичны. Они переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород. Кроме того, при взаимодействии нитритов и органических аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте могут образовываться еще более токсичные, к тому же обладающие канцерогенным и мутагенным действием **нитрозамины** R_2N-NO .

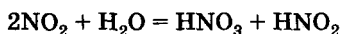
Азотная кислота, нитраты. Безводная азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость довольно высокой плотности (1,51 г/мл) с $t_{кип} = 83^\circ C$ и $t_{пл} = -42^\circ C$. В парообразном состоянии HNO_3 существует в виде плоских молекул:



в которых валентные орбитали атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а негибридизованная p -орбиталь азота перекрывается с p -орбиталями двух атомов кислорода с образованием делокализованной π -связи.

В промышленности азотную кислоту получают в несколько стадий. Первой из них является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха при $750-900^\circ C$. В результате получают NO . После охлаждения NO окисляется также кислородом воздуха до NO_2 .

При взаимодействии NO_2 с водой образуется смесь азотной и азотистой кислот:



При увеличении общей концентрации азотной и азотистой кислот последняя разлагается:

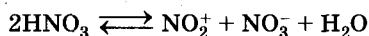


Оксид NO окисляется до NO_2 избытком кислорода и вновь вступает в реакцию.

Промышленность производит 30—60%-е растворы HNO_3 (разбавленная азотная кислота) и 97—99%-е растворы (концентрированная азотная кислота).

Азотная кислота термодинамически неустойчива. Значение ΔG° для реакции разложения HNO_3 на N_2 , O_2 и H_2O составляет $-77,6$ кДж.

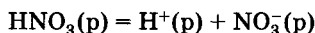
Безводная HNO_3 слабо диссоциирует с образованием катиона нитроила NO_2^+ и нитрат-иона:



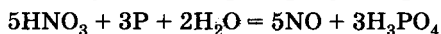
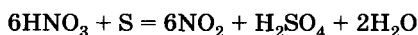
На свету и при повышенных температурах безводная HNO_3 и ее концентрированные растворы разлагаются с образованием NO_2 и со временем приобретают бурую окраску:



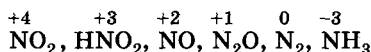
Азотная кислота — сильная одноосновная кислота. В водных растворах она практически полностью диссоциирует:



Азотная кислота — очень сильный окислитель. Она окисляет элементарные серу и фосфор до серной и фосфорной кислот, уголь — до CO_2 :



В азотной кислоте растворяются многие металлы. При этом водород, как правило, не выделяется, а образуется смесь продуктов восстановления нитрат-ионов:

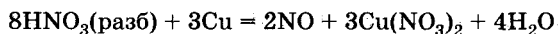


Состав этой смеси зависит от природы металла-восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. При записи уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием HNO_3 указывают тот продукт восстановления, который содержится в смеси в наибольшем количестве.

При растворении в концентрированной HNO_3 чаще всего основным продуктом восстановления является NO_2 , так как избыток HNO_3 может окислить до NO_2 все другие соединения азота:



Разбавленная HNO_3 восстанавливается тяжелыми металлами (медью, серебром, ртутью) до NO , а активными металлами (щелочно-земельными, железом, цинком) — до NH_3 (выделяющийся аммиак реагирует с избытком азотной кислоты и образует нитрат аммония):



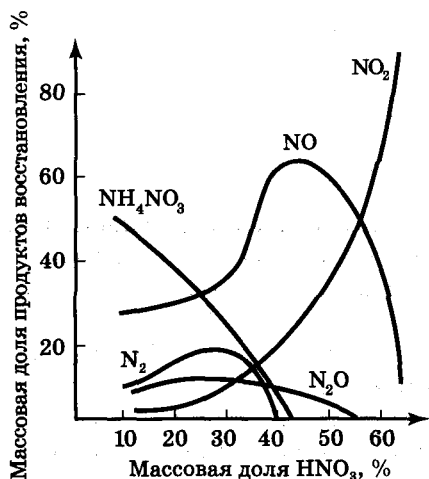
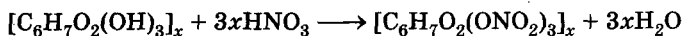


Рис. 19.7. Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты железом от ее массовой доли в растворе

ности различны. Так, алюминий и переходные металлы четвертого периода покрываются в концентрированной HNO₃ защитными оксидными пленками, не растворяющимися в ней. Нагревание и разбавление HNO₃ приводит к растворению этих металлов. Золото же и платина не вступают в реакцию с HNO₃.

Специфичная особенность азотной кислоты — это ее способность замещать водород различных органических соединений на нитрогруппу —NO₂. Например, целлюлоза [C₆H₇O₂(OH)₃]_x под действием концентрированной HNO₃ превращается во взрывчатую тринитроцеллюлозу:



Некоторые нитросоединения являются пестицидами и медицинскими препаратами, оказывающими воздействие на кровеносные сосуды и сердце.

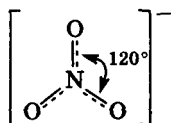
При работе с концентрированной азотной кислотой требуется большая аккуратность. При попадании на кожу она причиняет ожоги. Выделяющийся из HNO₃ оксид азота(IV) вызывает отек легких.

Соли азотной кислоты — *нитраты* — известны почти для всех металлов.

При уменьшении концентрации HNO₃ возрастает выход соединений азота с низшими степенями окисления. Влияние концентрации HNO₃ на состав продуктов ее восстановления показано на рис. 19.7. Повышение температуры, напротив, увеличивает выход высших оксидов.

Существует несколько металлов, которые не растворяются в HNO₃. В холодной концентрированной HNO₃ не растворяются железо, алюминий, кобальт, никель, хром, золото, платина. Причины их устойчи-

Нитрат-ион имеет структуру плоского треугольника:

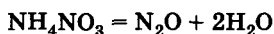


Атом азота образует в нем три σ -связи за счет sp^2 -гибридных орбиталей. В дополнение к σ -связям возникает делокализованная π -связь. Длина связи N—O меняется в зависимости от природы катиона. В ряде нитратов она близка к 125 пм. Существуют безводные нитраты и их кристаллогидраты. Причем физические и химические свойства безводного нитрата и его кристаллогидрата могут сильно различаться. В отличие от безводных нитратов в кристаллогидратах катионы металла чаще всего связаны не с нитрат-ионами, а с молекулами воды. При нагревании кристаллогидратов безводные нитраты, как правило, не образуются.

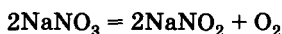
Нитраты термически неустойчивы и разлагаются с образованием различных продуктов. Состав продуктов разложения зависит от природы и степени окисления металла, скорости нагревания, температуры и ряда других условий. Например, нитрат аммония при быстром нагревании может разлагаться со взрывом, при этом образуются азот, кислород и вода:



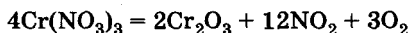
При медленном нагревании нитрата аммония получают другие продукты:



При разложении нитратов щелочных металлов, за исключением лития, образуются нитриты и кислород:



Большинство нитратов разлагается с выделением оксида соответствующего металла, диоксида азота и кислорода:



При разложении нитратов металлов, оксиды которых неустойчивы, образуются свободный металл, диоксид азота и кислород:



Расплавленные безводные нитраты проявляют свойства сильных окислителей. В щелочных растворах алюминий и цинк восстанавливают нитраты до аммиака.

Нитраты аммония, натрия, калия и кальция используют как минеральные удобрения. NaNO_3 служит консервантом в пищевой промышленности. Это пищевая добавка E251.

Нитраты токсичны. Смертельная доза составляет 8—15 г.

19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве

Свойства и роль химических связей азота в биомолекулах. Азот — один из четырех важнейших биогенных элементов (Н, С, N, О). Молекулы органических веществ, содержащие азот, проявляют *функциональную активность* в отношении многих тысяч реакций живой клетки. Эта биогенная функция азота была бы невозможна, если бы он одновременно не обладал способностью входить в состав углеродных цепей и циклов биомолекул, не уменьшая их прочности. Иначе говоря, в биомолекулах азот одновременно с функциональной активностью проявляет *структурообразующую способность*.

В биомолекулах азот обнаруживает очень большое сходство с углеродом. Все эти соединения построены из sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода и азота, т. е. валентные углы между связями в них всегда близки к 109 или 120° . Азот при этом образует ковалентные связи только с углеродом и водородом, причем средние энергии его связей не намного меньше средних энергий соответствующих связей углерода:

Связь	N—H	N—C	N \equiv C	N=C
E, кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C \equiv C	C=C
E, кДж/моль	413	348	487	607

В соединениях с водородом и углеродом атом азота обладает активной неподеленной парой электронов. Из-за большей, чем у углерода, электроотрицательности связь N—H является более полярной и лабильной, чем связь C—H, поэтому водород связи N—H легче и быстрее замещается. Эти два свойства делают азот биомолекул очень похожим на азот аммиака. Их сходство проявляется в том, что для азотсодержащих биомолекул характерны те же основные типы реакций и взаимодействий, что и для молекулярного аммиака:

- реакции присоединения протона неподеленной электронной парой с образованием положительно заряженных групп $-\text{NH}_3^+$ или $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$;

- реакции замещения водорода связей N—H и образование связей N—C, N=C, N=C;

- реакции комплексообразования, в которых неподеленная электронная пара азота образует донорно-акцепторные связи с катионами;

- образование водородных связей, в которых участвует или атом водорода связей N—H, или неподеленная электронная пара атома азота.

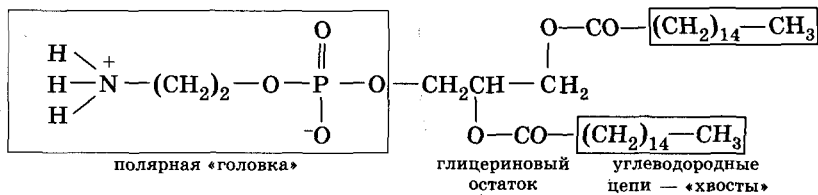
Только один тип реакций, свойственный NH_3 и NH_4^+ , не характерен для азота биомолекул. В условиях внутренней среды живой клетки азотсодержащие молекулы не участвуют в реакциях окисления азота. Азот в биомолекулах всегда имеет степень окисления -3 .

Важное свойство азотсодержащих групп — их подвижность. Группы с большой подвижностью легко занимают в пространстве такие положения, которые необходимы для взаимодействия с другой группой, молекулой или ионом. Это свойство, необходимое для биохимических превращений, обеспечивается свободным осевым вращением вокруг σ -связей C—N и связей C—C цепеобразных молекул. Напротив, образование связей C=N и C=N, а также включение атомов азота в циклические структуры придает азотсодержащим фрагментам пространственную жесткость и направленность связей N—H или неподеленных пар. Это свойство также является биохимически необходимым. Например, оно предопределяет пространственные условия прохождения реакций на активных центрах ферментов и обеспечивает сохранность генетического кода организмов.

Рассмотрим с позиций поведения связей азота наиболее важные биомолекулы и образуемые ими структуры биополимеров.

Связи азота в фосфолипидах. Способность азота в sp^3 -гибридном состоянии образовывать аммонийподобные катионы

H_3NR^+ и $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$ используется природой для построения клеточных мембран. Мембраны клетки построены из молекул фосфолипидов. Молекула фосфолипида содержит полярную «головку», связанную при помощи глицеринового остатка с неполярными углеводородными цепями — «хвостами», что хорошо видно на примере строения молекулы **фосфатидилэтаноламина**:



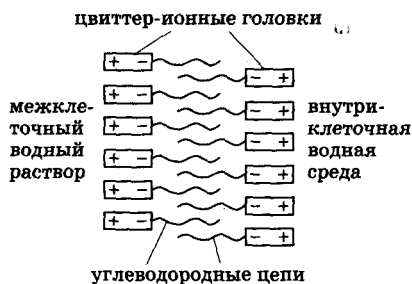
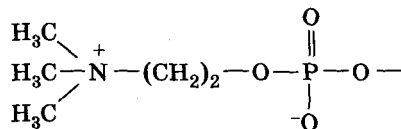


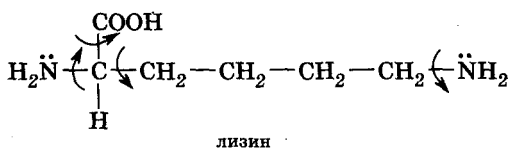
Рис. 19.8. Схематическое изображение фосфолипидной мембраны

Этот фосфолипид входит в состав митохондриальных мембран. В большинстве мембран клеток млекопитающих ведущую роль играет **фосфатидилхолин**, полярная «головка» которого имеет несколько отличающееся строение:

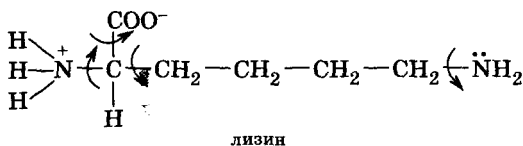
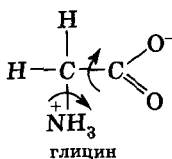


Полярные «головки», в которых положительно заряженные аммонийподобные группы связаны с отрицательно заряженными ортофосфатными группами, представляют собой *цвиттер-ионы*, имеют большие электрические дипольные моменты и поэтому хорошо смачиваются водой. В клеточной мембране они обращены в сторону внешней или внутриклеточной водной среды. Немачиваемые водой (гидрофобные) углеводородные цепи фосфолипидов удерживают друг друга внутри слоя (рис. 19.8). Такая двухслойная конструкция мембран образуется самопроизвольно. Значительная толщина углеводородного среднего слоя создает необходимую клеткам непроницаемость мембран по отношению к случайным молекулам, способным нарушить работу механизмов клетки.

Связи азота в аминокислотах и белках. Обычно используемые формулы аминокислот, например:



отражают свободу осевого вращения вокруг всех σ -связей C—N или C—C. Но они не отражают их действительное состояние в водных средах. В водном растворе при pH 7,0 все аминокислоты, будучи амфолитами, переходят в цвиттер-ионную форму:



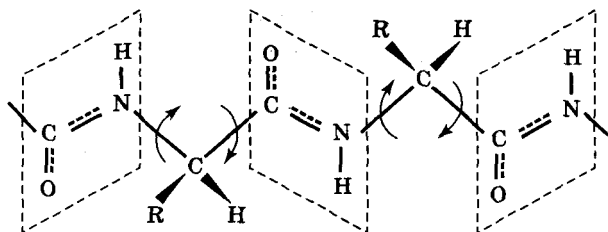
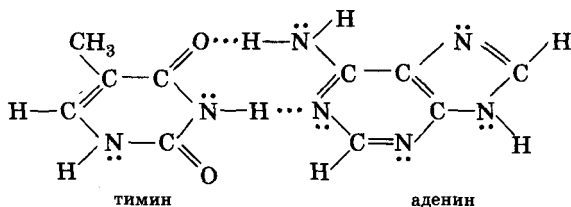
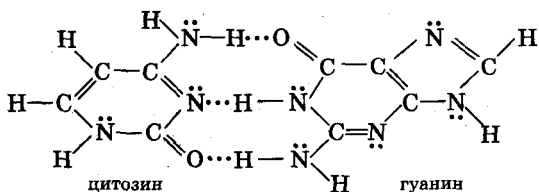


Рис. 19.9. Схема первичной структуры полипептидной цепи

Именно поэтому аминокислоты хорошо растворимы в воде. Получающаяся при взаимодействии аминокислот пептидная связь (рис. 19.9) уже не обладает осевой свободой вращения вокруг $C-N$ -связи. Эта связь имеет кратность около 1,5, а орбитали связанных с ней атомов C и N имеют sp^2 -гибридизацию. Выделенные на рис. 19.9 четыре атома каждой из аминокислот образуют жесткий плоский четырехатомный фрагмент. Гибкость полипептидных белковых цепей определяется только возможностью осевых вращений вокруг sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Но эта так называемая первичная структура полипептидной цепи характеризуется, как видно из схемы ее фрагмента, попеременно чередующимися направлениями связей $C=O$ и $N-H$. Способность атома H аминогруппы образовывать водородную связь, попеременное чередование связей $C=O$ и $N-H$ приводят к образованию вторичной структуры белков, т. е. к взаимосвязанности цепей полипептидов. Жесткость возникающих из-за водородных связей структур лежит в основе работы белков как очень разнообразных молекулярных механизмов.

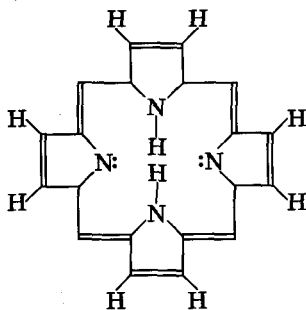
Связи азота в нуклеиновых кислотах. В нуклеиновых кислотах особенности связей $N-H$ и образуемых ими водородных связей создают так называемую комплементарность. Это взаимное парное соответствие строения четырех азотистых оснований: тимина, цитозина, аденина и гуанина:



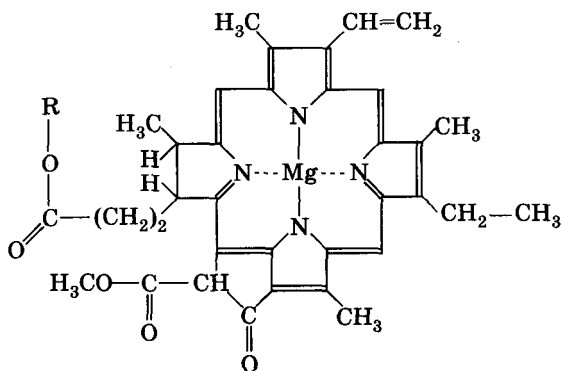


Пара тимин—аденин связана двумя водородными связями, а пара цитозин—гуанин — тремя. При этом в обоих парах плоские структуры взаимодействующих гетероциклов (тимина и аденина, цитозина и гуанина) могут лежать в одной плоскости друг с другом и соединяющими их водородными связями или образовывать пространственную фигуру, напоминающую пропеллер. Эти возможности обусловлены связями. А именно, атомы азота, связанные водородной связью, обладают sp^2 -гибридизацией, и поэтому ось связи $N-H$ совпадает с осью электронной пары противоположащего атома азота. Иными словами, в каждой взаимодействующей паре образуется осевая структура $\text{>N-H}\cdots\text{N}<$, которая дополнительными водородными связями превращается в общую плоскую или пропеллерообразную элементарную структуру.

Связи азота в металлсодержащих биомолекулах. Азот очень часто играет роль донорного атома в полидентатных лигандах, участвующих в образовании биологически активных комплексных соединений. Донорные свойства атомов азота в этом случае обусловлены их электронными парами, так же как и донорные свойства молекулы аммиака. Эти неподеленные пары способны образовывать с вакантными орбиталями многих катионов донорно-акцепторные связи. Образование подобных связей — необходимое условие работоспособности многих ферментов. Но ярче всего роль донорно-акцепторных связей азота видна на примере комплексов **порфина**. Молекула порфина — плоский тетрадентатный макроциклический лиганд:



Если какие-либо из восьми внешних атомов водорода пиррольных циклов порфина замещены на какие-либо группы органической природы, то образованные таким образом соединения называются *порфиринами*. Именно к семейству порфиринов относятся макроциклические лиганды, образующие хлорофилл, цитохромы, гемоглобин и миоглобин. Два атома водорода внутреннего тетраэдратного макроцикла в этих соединениях могут замещаться на катион металла с образованием макроциклических комплексов. При замещении катионом магния Mg^{2+} образуется **хлорофилл**:



Этот порфириновый комплекс поглощает все фотоны видимого света, за исключением тех, для которых длины волн соответствуют зеленой части спектра, и переходит в возбужденное электронное состояние. Энергия возбуждения затрачивается на удаление электрона с одной из орбиталей фотосистемы. В результате работы фотосинтетической системы растений образуется универсальный аккумулятор химической энергии аденозинтрифосфат, который далее используется для восстановления CO_2 и образования сахаров.

В гемоглобине и миоглобине роль центрального иона играет Fe^{2+} . Комплекс Fe^{2+} с порфирином называется **гемом**. Если структуру гема изобразить в виде диска, то присоединение молекулы кислорода представляется схемой, изображенной на рис. 19.10, из которой видно, что атомы азота участвуют не только в образовании четырех координационных связей внутри макроцикла гема, но и входят в состав гистидиновых групп белка глобина. Атом азота одного из гистидиновых циклов (он изображен в правой части рис. 19.10) образует дополнительную, пятую координационную связь с катионом Fe^{2+} . Атом азота другого гистидинового цикла участвует в образовании водородных связей группы NH (на рисунке слева), благодаря

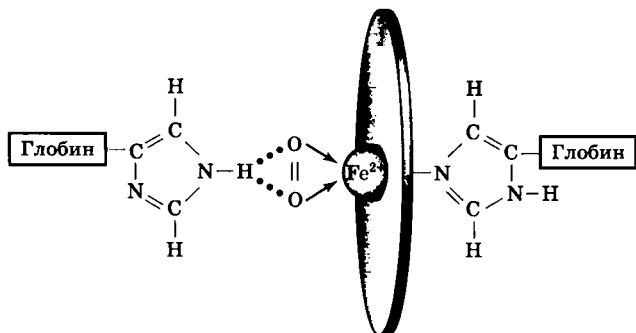


Рис. 19.10. Схема координации молекулы кислорода гемом

которым дополнительно удерживается молекула кислорода, занимающая шестое координационное место катиона Fe^{2+} .

Азот в питании человека. Азот составляет около 3% живой массы и около 10% сухой массы организма человека. На долю белков приходится большая часть азота, на долю нуклеиновых кислот и липидов — меньшая. Почти 100% азотсодержащих веществ в системе пищеварения человека претерпевают ферментативный гидролиз и распадаются на 20 аминокислот. Из них затем заново строятся все нужные человеческому организму белки, нуклеиновые кислоты, фосфолипиды.

Растительная и животная пища различаются по своему аминокислотному составу. Растения не содержат или содержат очень мало лизина, треонина и триптофана, т. е. три из двадцати протеиногенных аминокислот в растениях отсутствуют. Эти аминокислоты не могут синтезироваться человеческим организмом. Именно поэтому человек нуждается в животном белке и не может ограничиться растительной пищей. Но производство животного белка приблизительно в 10 раз дороже производства растительного белка. Причина заключается в том, что животные усваивают и накапливают в своей биомассе только около 10% энергии и 10% белка, содержащихся в их растительной пище. Поэтому проблема производства пищи всегда имеет два аспекта — растениеводческий и животноводческий, которые теснейшим образом связаны с наличием в природных агроэкосистемах усвояемого азота и возможностью внесения в них азотных удобрений.

Ресурсы и круговорот азота в природе. Основная химическая форма существования азота в природе — молекулярный азот атмосферы N_2 . В гидросфере, где азот присутствует главным образом в виде растворенных молекул N_2 , его содержание

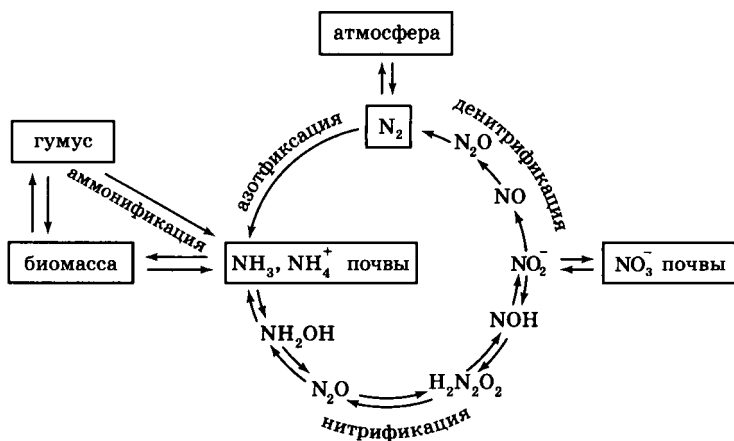


Рис. 19.11. Общая схема круговорота азота

меньше, чем в атмосфере. Очень значительны, хотя и не определены точно, запасы азота в литосфере, в гумусе почв и в живой биомассе. Но известно, что содержание азота в почвах более чем на порядок превышает его содержание в живой биомассе.

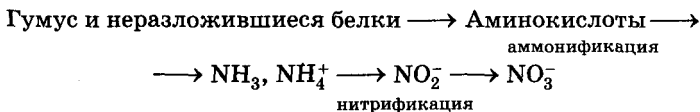
Общая схема круговорота азота в природе представлена на рис. 19.11. Количественные оценки потоков и содержания азота в разных частях агроэкосистем даны на рис. 19.12 и в табл. 19.5.

Корневая система растений усваивает только ионные формы азота — катион аммония NH_4^+ и нитрат-ион NO_3^- . Это так называемый минеральный азот почвы. Его содержание составляет обычно около 1% от общего количества почвенного азота. Растения возвращают азот в почву с листовым опадом и отмирающими

Таблица 19.5. Земные ресурсы азота

Среда	Основная химическая форма	Масса, т
Литосфера	Гуминовые кислоты каменных углей и нефти	$10^{10} - 10^{11}$
Гидросфера	Молекулярный азот	$2 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	То же	$4 \cdot 10^{15}$
Почва	Гумус, гуминовые и фульвокислоты	10^{12}
Биосфера	Нуклеиновые кислоты, белки, азотсодержащие липиды	$2 \cdot 10^{10}$

ми частями, т. е. в форме органического азота. Основной формой почвенного азота является гумус. Если бы азот гумуса усваивался растениями, его хватило бы на многие десятилетия даже в случае бедных почв. Но минерализация органического азота микроорганизмами протекает медленно и поэтому почвы часто бедны минеральным азотом. Общая схема минерализации азота гумуса такова:



Превращение органического азота в аммиак и соединения аммония называется процессом *аммонификации*. Его химиче-

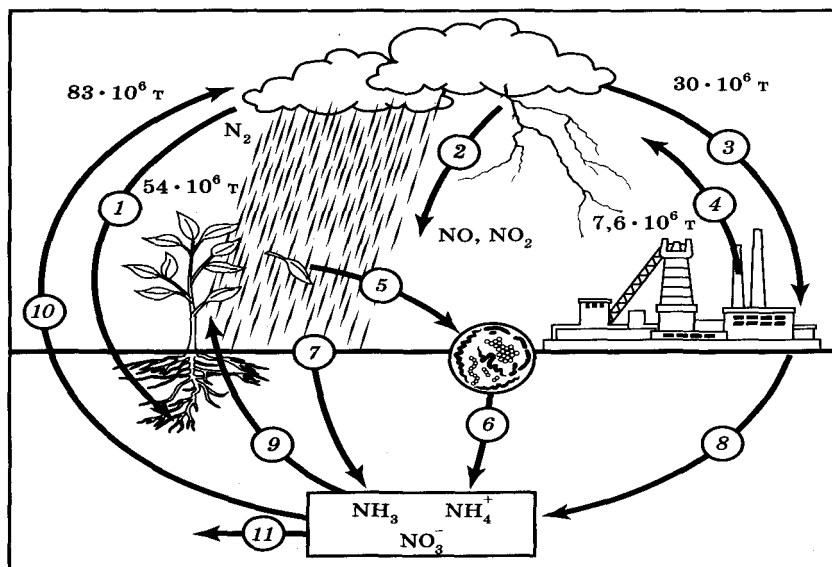
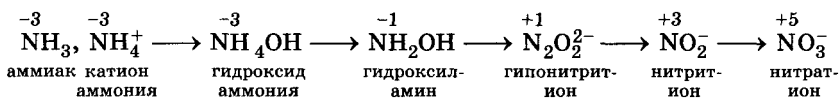


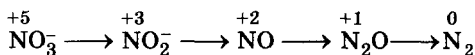
Рис. 19.12. Важнейшие потоки круговорота азота в агроэкосистеме: 1 — связывание атмосферного азота клубеньковыми бактериями, свободноживущими бактериями и синезелеными водорослями; 2 — поступление в атмосферу соединений азота в результате фотоокисления, грозных разрядов и вулканической деятельности; 3 — связывание азота в промышленности (азотные удобрения); 4 — загрязнение атмосферы газообразными соединениями азота в результате хозяйственной деятельности человека; 5 — образование органических азотсодержащих соединений почвы в результате разложения остатков погибших растений и животных; 6 — аммонификация и нитрификация органического азота; 7 — поступление азота в почву с осадками; 8 — поступление соединений азота в почву с удобрениями; 9 — потребление минерального азота растениями и синтез органических азотсодержащих соединений; 10 — почвенная и морская денитрификация; 11 — потери азота вследствие вымывания

ская суть состоит в отщеплении аминогрупп, в реакции дезаминирования. Этот процесс проходит под действием специфических аммонифицирующих микроорганизмов почвы.

Преобразование аммиака или аммония в нитраты называется процессом *нитрификации*, который протекает в результате жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий:



В результате аммонификации и нитрификации азот не теряется почвой, а только переходит из органической формы в минеральную. Однако азот почвы все же уносится тремя потоками. Первый поток — вынос азота с биомассой урожая культурных растений — основная причина обеднения почв по азоту. Второй по масштабу поток — вымывание минеральных форм азота водой атмосферных осадков и грунтовыми водами. Третий поток — процесс микробиологического восстановления нитратного азота в низшие оксиды NO, N₂O и молекулярный азот N₂, называемый *денитрификацией*, идет через следующие стадии:



Денитрификация осуществляется группой бактерий-денитрификаторов и по масштабу сопоставима с вымыванием минерального азота водами.

Возмещение потерь почвенного азота происходит из нескольких источников. Это прежде всего органические остатки отмирающей биомассы, образующие самый мощный поток азота, вносимый в почву. Второе место по значению занимает процесс фиксации молекулярного азота атмосферы (азотфиксации) клубеньковыми бактериями, живущими в симбиозе с бобовыми и другими растениями. Кроме клубеньковых бактерий азотфиксация осуществляется свободно живущими в почве микроорганизмами рода азотобактер, клостридиями, одноклеточными грибами и водорослями. Все эти микроорганизмы восстанавливают азот при участии фермента нитрогеназы и железосодержащих белков ферредоксина.

Азотные удобрения. Различают простые и сложные азотсодержащие удобрения. Здесь рассмотрены только простые азотные удобрения, содержащие один питательный элемент — азот. Некоторые их химические и агрохимические свойства представлены в табл. 19.6. Ценность простых азотных удобрений

Таблица 19.6. Некоторые свойства азотных удобрений

Удобрение	Источники и реакции промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция раствора
Аммиак жидкий NH_3	Химическая фиксация азота $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	82,4	Щелочная
Аммиачная вода	Растворение синтетического аммиака Из коксового газа	Не менее 25 18,0—18,5	Щелочная
Хлорид аммония NH_4Cl	Побочный продукт производства соды: $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25	Кислая
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Нейтрализация серной кислотой аммиака из коксового газа: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,8—21,0	Кислая
Мочевина, карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{p,t} (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,0	Нейтральная
Нитрат аммония, аммиачная селитра NH_4NO_3	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	34,0—34,5	Кислая
Нитрат натрия, натриевая селитра NaNO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	15,0—16,0	Нейтральная
Нитрат кальция, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	17,5	Нейтральная

определяется в первую очередь содержанием в них азота, которое колеблется от 15% в натриевой селитре до 82,4% в жидком аммиаке. В мировом производстве возрастает доля концентрированных удобрений — аммиака, мочевины, нитрата аммония.

Производство азотных удобрений энергоемко и дорого, поэтому выгодно использовать аммиачные удобрения, которые по-

лучают как побочные продукты химических производств. Основные же методы получения азотных удобрений базируются на процессах синтеза аммиака и окисления аммиака в азотную кислоту.

Экологические аспекты химии азота. Связанный азот удобрений является главной причиной изменения природного круговорота этого элемента. Внесение больших доз азотных удобрений не только возмещает его недостаток в почвах, но и служит причиной усиления процессов вымывания и денитрификации. Это следствие низких коэффициентов усвоения азотных удобрений растениями и снижения этих коэффициентов с ростом вносимых доз. Кроме того, систематическое применение больших доз азота приводит к заражению «перекормленных» растений вредными соединениями и к неблагоприятным изменениям самой почвы. Рассмотрим коротко каждый из этих экологических факторов.

Вымывание подвижных минеральных форм азота NH_4^+ , NO_3^- грунтовыми водами и водами осадков может приводить к локальным загрязнениям питьевых водоемов и рек. Известны случаи заражения колодцев и прудов аммиаком и нитратами с сильным превышением предельно допустимых доз (45 мг/л). Подобные заражения и развитие патогенной микрофлоры в источниках питьевой воды приводят к отравлению скота и людей. Помимо этого в водоемах и реках в результате поступления больших количеств азота развивается процесс *эвтрофикации* — зарастания водными растениями и микрофлорой, в результате чего они перестают быть источниками питьевой воды.

Процессы нитрификации загрязняют атмосферу прежде всего оксидами NO и NO_2 . Вместе с выбросами оксидов тепловыми электростанциями, промышленными предприятиями и автотранспортом это создает значительное заражение атмосферы. Возникает неуправляемый перенос ядовитых оксидов ветрами на значительное расстояние — до сотен километров. В воздухе NO окисляется до NO_2 , который является фитотоксичным, т. е. токсичным для растений. Уже при содержании $10^{-4}\%$ в воздухе он задерживает рост растений, а при содержании $6 \cdot 10^{-4}\%$ их биомасса начинает разрушаться. Для человека предельно допустимое содержание NO_2 в воздухе составляет $1 \cdot 10^{-4}\%$. Неуправляемые переносы оксидов азота ветрами заканчиваются выпадением кислотных дождей, содержащих азотную кислоту.

Непосредственное попадание нитратов и нитритов в пищевые продукты происходит из-за завышенного внесения азотных удобрений в почву. Нитрат-ионы восстанавливаются в организ-

ме человека до нитрит-ионов, которые вызывают метгемоглобинемию (гемоглобин взаимодействует с NO_2^- и теряет способность переносить кислород). В кишечном тракте нитриты превращаются в нитрозамины — сильные канцерогенные агенты.

Систематическое применение высоких доз азотных удобрений при недостаточных дозах органических приводит к отрицательным последствиям для плодородия почв. В этих условиях активизируется деятельность разлагающих гумус бактерий, гумус минерализуется, и содержание этого вещества плодородия постепенно уменьшается.

19.4. Фосфор

Элементное состояние. Фосфор образует несколько аллотропных модификаций. Важнейшие среди них — белый, красный и черный. Белый и красный фосфор термодинамически неустойчивы, но могут существовать при нормальных условиях из-за малых скоростей превращения в устойчивую модификацию — черный фосфор.

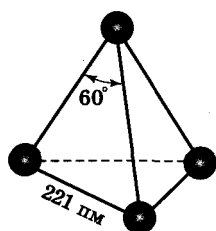


Рис. 19.13. Структура молекулы белого фосфора

Белый фосфор — белое мягкое воскообразное вещество или прозрачные кристаллы, состоящие из тетраэдрических молекул P_4 (рис. 19.13). Углы P—P—P в таких тетраэдрах равны 60° , что гораздо меньше 90° между осями p -орбиталей. Эти углы, таким образом, очень напряжены, что придает белому фосфору большую химическую активность. Так как он легко окисляется и может самовоспламениться на воздухе, его хранят под водой. *Белый фосфор ядовит и очень огнеопасен.*

Молекулярный характер кристаллов придает этой модификации легкоплавкость ($t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$), летучесть ($t_{\text{кип}} = 257^\circ\text{C}$) и растворимость в органических растворителях.

Красный фосфор существует в нескольких кристаллических формах, которые состоят из связанных между собой бесконечных цепей, образующихся при размыкании тетраэдров (рис. 19.14). Он обладает меньшей химической активностью, чем белый, не ядовит, загорается только при поджигании, нерастворим в органических растворителях.

Черный фосфор имеет графитоподобную слоистую структуру, в которой каждый атом P связан с тремя другими (рис. 19.15). Слои связаны между собой слабо. Черный фосфор — наименее химически активная аллотропная модификация фосфора.

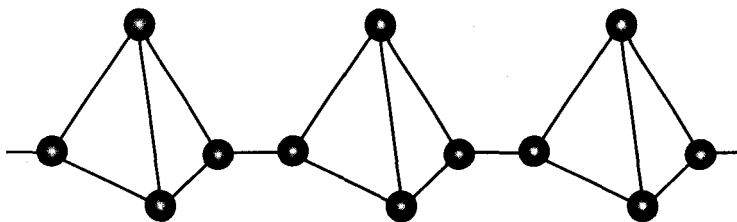
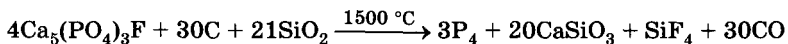


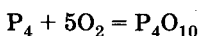
Рис. 19.14. Структура молекулы красного фосфора

Получение. Белый фосфор получают при нагревании в электрической печи смеси фосфорита или апатита, кокса и кварцевого песка:



В результате длительного нагревания белого фосфора без доступа воздуха при атмосферном давлении образуется красный фосфор, а при высоком давлении — кристаллический черный фосфор.

Химические свойства. Белый и красный фосфор активно взаимодействуют с галогенами с образованием различных галогенидов фосфора. Белый фосфор светится в темноте вследствие протекающей даже при пониженных температурах реакции окисления его паров кислородом воздуха. Тонко измельченный белый фосфор самопроизвольно возгорается при комнатной температуре, компактный белый фосфор загорается при нагревании до 50°C . Температура воспламенения красного фосфора 210°C , черный фосфор загорается примерно при 500°C . При горении фосфора образуется оксид:



При сплавлении белого фосфора с серой и нагревании образовавшейся массы образуются сульфиды фосфора. Пары фосфора реагируют с азотом (в электрическом разряде), углеродом

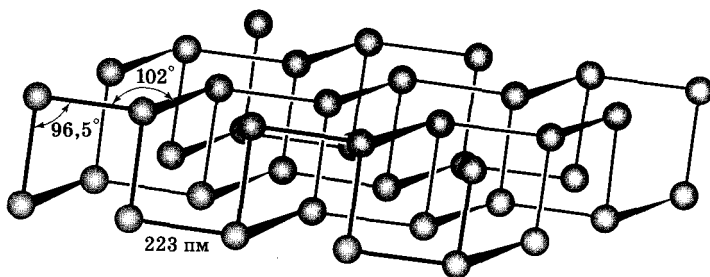


Рис. 19.15. Структура молекулы черного фосфора

(2000 °С) и кремнием (1000 °С) с образованием соответственно нитридов и карбида фосфора и фосфида кремния. С бором и со всеми металлами фосфор при нагревании дает фосфиды. С водородом фосфор не взаимодействует.

При обычных условиях фосфор не реагирует с водой и растворами неокисляющих кислот. Азотная кислота окисляет его до ортофосфорной кислоты. При нагревании фосфор вступает в реакцию с растворами щелочей, при этом выделяется фосфин. При взаимодействии белого фосфора с растворами солей электроположительных металлов образуются фосфиды этих металлов.

Бинарные соединения. В большинстве бинарных соединений (табл. 19.7) фосфор образует ковалентные связи с атомами других элементов. Частично ионные связи существуют только в некоторых солеобразных фосфидах.

Фосфиды — соединения фосфора с менее электроотрицательными, чем фосфор, элементами. Щелочные, щелочно-земельные металлы и магний образуют солеобразные фосфиды, которые содержат фосфид-ион P^{3-} . Эти соединения легко гидролизуются водой и разлагаются кислотами с выделением фосфина. Некоторые металлы образуют несколько типов фосфидов с разнообразными формулами и типами структур. Анионы в таких фосфидах состоят из атомов фосфора, соединенных связями $P-P$ в цепи, кольца и слои.

Элементы IIIA- и IVA-подгрупп, а также бериллий образуют ковалентные фосфиды. Это тугоплавкие соединения, устойчивость которых к химическим воздействиям зачастую определя-

Таблица 19.7. Бинарные соединения фосфора и их значения $\Delta G_{i, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

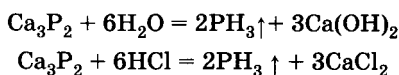
						$Pn_3(g)$ +13
$Li_3P(k)$ < 0	$Be_3P_2(k)$ < 0	$BP(k)$ -95	$P_2C_6(am)$ > 0	$P_3N_5(am)$ -1160	$P_4O_{10}(k)$ -2697	$PF_5(g)$ -160 $PF_5(g)$ -1517
$Na_3P(k)$ < 0	$Mg_3P_2(k)$ < 0	$AlP(k)$ -178,7	$SiP(k)$ -71,7	$P_4(белый)$ 0	$P_4S_{10}(k)$ -334	$PCl_5(k)$ -318 $PCl_5(k)$ -318
Солеобразные фосфиды		Ковалентные фосфиды		Молекулярные ковалентные соединения		

ется наличием или отсутствием примесей. Химически чистые ковалентные фосфиды могут быть достаточно устойчивыми веществами. Свойства этих соединений рассмотрены в предыдущих главах.

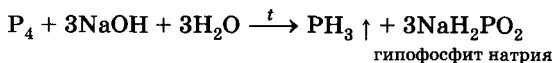
С элементами VA-, VIA- и VIIA-подгрупп фосфор образует ковалентные молекулярные соединения, отличающиеся большим разнообразием свойств. Нитриды фосфора рассмотрены в разделе 19.2.

Соединения с водородом. Фосфор образует с водородом несколько соединений. Важнейшими из них являются **монофосфин** PH_3 и **дифосфин** P_2H_4 . Монофосфин — бесцветный газ с запахом гнилой рыбы, $t_{\text{кип}} = -87,4$ °С. Дифосфин — бесцветная летучая жидкость, $t_{\text{пл}} = -99,0$ °С, $t_{\text{кип}} = 65,2$ °С. Молекула PH_3 имеет форму тригональной пирамиды, подобно молекуле аммиака, но отличается от нее гораздо меньшим валентным углом ($\angle\text{HPH} = 94^\circ$, $\angle\text{HNN} = 107^\circ$), что свидетельствует о практически полном отсутствии гибридизации орбиталей (см. рис. 11.8). Дифосфин по строению молекулы подобен гидразину (см. рис. 19.4). Практическое равенство электроотрицательностей фосфора (2,19) и водорода (2,2) придает связям $\text{P}-\text{H}$ ковалентный характер. Водородные связи между молекулами PH_3 не образуются, поэтому фосфин имеет более низкие температуры плавления и кипения, чем аммиак (см. рис. 14.2).

Простейший способ получения монофосфина — гидролиз солеобразных фосфидов металлов или их взаимодействие с кислотами:



Монофосфин можно получить также при нагревании белого фосфора с концентрированным раствором сильного основания:

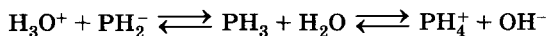


Во всех этих реакциях в качестве побочного продукта в небольших количествах образуется также и дифосфин.

Монофосфин и дифосфин термодинамически неустойчивы. При нагревании без доступа воздуха они разлагаются. В продуктах разложения дифосфина наряду с фосфором и монофосфином содержатся твердые аморфные соединения фосфора с водородом, имеющие составы: P_2H , P_5H_2 , P_9H_2 и др.

Электрический дипольный момент молекулы PH_3 очень мал, поэтому монофосфин растворяется в воде намного хуже, чем аммиак. В отличие от аммиака монофосфин взаимодействует с во-

дой очень слабо. В его водном растворе устанавливаются равновесия:

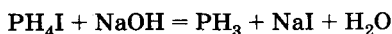


Однако константы равновесия для обоих процессов очень малы и почти равны между собой, поэтому *водные растворы монофосфина не проявляют ни кислотного, ни основного характера*. Дифосфин не растворяется в воде и не взаимодействует с ней.

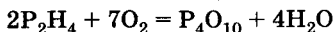
Катион фосфония PH_4^+ малоустойчив. Он образуется, например, при смешении газообразных PH_3 и HI :



Образующаяся в результате этой реакции соль — иодид фосфония — существует при низких температурах в виде бесцветных кристаллов. Соли фосфония разлагаются водой и растворами сильных оснований с выделением PH_3 :

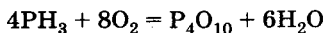


Монофосфин, соли фосфония и дифосфин — сильные восстановители. Дифосфин самовоспламеняется на воздухе и горит с образованием оксида фосфора(V):



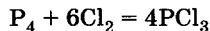
То же самое происходит с монофосфином, если он содержит примеси P_2H_4 .

Очищенный PH_3 загорается на воздухе при нагревании до температур выше 100°C , при его горении также образуется оксид фосфора(V):

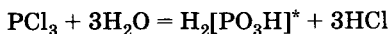


Галогениды. В отличие от азота фосфор образует два ряда галогенидов: PG_3 и PG_5 ($\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в которых фосфор имеет степени окисления +3 и +5.

Тригалогениды PG_3 имеют строение тригональных пирамид с валентными углами ГРГ около 100° . При обычных условиях PF_3 — бесцветный газ, PCl_3 и PBr_3 — бесцветные жидкости, PI_3 — красное кристаллическое вещество. Их получают синтезом из простых веществ:

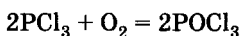


Гидролиз тригалогенидов приводит к образованию фосфористой кислоты:



* Вне квадратных скобок находятся катионы водорода, отщепляемые при диссоциации в водных растворах, а внутри квадратных скобок — анион.

Окисление кислородом превращает тригалогениды в тригалогенид-оксиды (оксотригалогениды), молекулы которых имеют структуру искаженного тетраэдра:

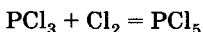


Аналогичное строение имеет трихлорид-сульфид (тиохлорид) фосфора PSCl_3 .

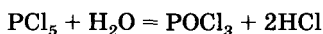
Трихлорид PCl_3 и трихлорид-сульфид PSCl_3 фосфора используют для получения многих пестицидов.

Пентагалогениды PF_5 со степенью окисления фосфора +5 образуются фтором, хлором и бромом: PF_5 , PCl_5 и PBr_5 . При обычных условиях PF_5 — бесцветный газ. PCl_5 и PBr_5 — кристаллические вещества. Кристаллы PCl_5 состоят из тетраэдрических катионов PCl_4^+ и октаэдрических анионов PCl_6^- . Молекулы этих соединений в жидком и газообразном состоянии имеют геометрию тригональной бипирамиды, валентные орбитали атома фосфора находятся в состоянии sp^3d -гибридизации. Структура PF_5 изображена на рис. 11.27.

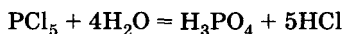
Получают пентагалогениды из тригалогенидов:



При взаимодействии с водой пентагалогениды фосфора подвергаются гидролизу: в холодной воде из пентахлорида получается трихлорид-оксид фосфора:

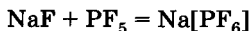


в кипящей воде образуется ортофосфорная кислота:



При гидролизе POCl_3 также образуется ортофосфорная кислота.

При взаимодействии пентафторида фосфора с фторидами металлов во фтороводородной кислоте образуются комплексные соединения — *гексафторофосфаты*, например **гексафторофосфат(V) натрия**:



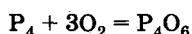
Гексафторофосфаты(V) лития, натрия и аммония хорошо растворимы в воде. В растворах этих солей присутствует гексафторофосфат(V)-ион $[\text{PF}_6]^-$, который имеет форму правильного октаэдра. Электронные орбитали атома фосфора в этом ионе находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации. Гексафторофосфаты — соли **гексафторофосфорной кислоты** $\text{H}[\text{PF}_6]$.

Известны также монофторофосфорная $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$ и дифторофосфорная $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$ кислоты и их соли.

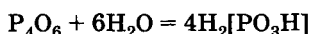
Галогениды фосфора токсичны.

Оксиды. Известно несколько оксидов фосфора, важнейшие из них — гексаоксид тетрафосфора P_4O_6 и декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} .

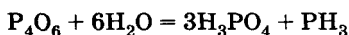
Гексаоксид тетрафосфора [оксид фосфора(III)] P_4O_6 — летучее бесцветное вещество ($t_{пл} = 24\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 175\text{ }^\circ\text{C}$). Структура молекулы P_4O_6 показана на рис. 19.16. Этот оксид образуется с 50%-м выходом при горении фосфора при ограниченном доступе сухого воздуха:



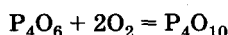
Гексаоксид тетрафосфора — кислотный оксид. При растворении его в холодной воде образуется фосфористая кислота:



В горячей воде он диспропорционирует с образованием ортофосфорной кислоты и фосфина:



При нагревании на воздухе P_4O_6 окисляется до P_4O_{10}



Декаоксид тетрафосфора [оксид фосфора(V)] P_4O_{10} образует несколько кристаллических и аморфную стекловидную модификацию. Структура молекулы P_4O_{10} показана на рис. 19.17. Эта молекула и кристаллические модификации оксида фосфора(V) состоят из тетраэдров PO_4 , соединенных вершинами. Получают P_4O_{10} сжиганием белого фосфора в избытке кислорода.

Гексаоксид тетрафосфора очень гигроскопичен. Он жадно поглощает воду и используется как эффективный осушитель и сильный дегидратирующий агент.

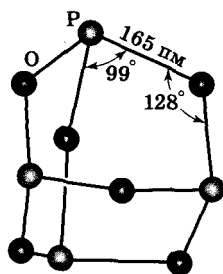


Рис. 19.16. Строение молекулы P_4O_6

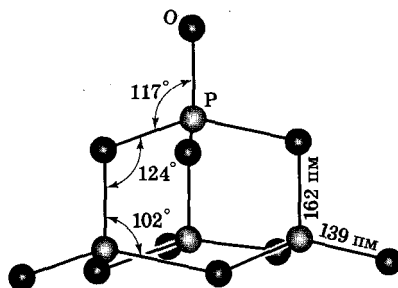


Рис. 19.17. Строение молекулы P_4O_{10}

Декаоксид тетрафосфора — кислотный оксид. Он реагирует с водой с образованием смеси фосфорных кислот. С основными оксидами образует фосфаты.

Оксиды фосфора токсичны.

Сульфиды. При взаимодействии фосфора и серы образуется ряд сульфидов. Все они представляют собой желтые кристаллические вещества. Важнейшие из них — трисульфид тетрафосфора P_4S_3 и декасульфид тетрафосфора P_4S_{10} . Структура молекулы P_4S_3 показана на рис. 19.18. Это вещество

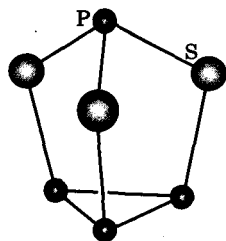


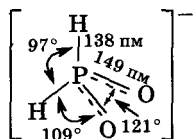
Рис. 19.18. Строение молекулы P_4S_3

— компонент зажигательной смеси для спичечных коробков (температура воспламенения $80-89^\circ C$). P_4S_{10} имеет ту же структуру, что и P_4O_{10} . Его используют в производстве инсектицидов и антикоррозионных добавок к смазочным маслам.

Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. В степенях окисления от +1 до +5 фосфор образует большое количество разнообразных по строению и химическим свойствам кислородсодержащих кислот. К отщеплению катиона водорода в их молекулах способны только группы —ОН. Атомы водорода, непосредственно связанные с атомом фосфора, не способны к электролитической диссоциации. Электронные орбитали атома фосфора в молекулах и анионах кислородсодержащих кислот находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому эти частицы либо имеют форму правильного или искаженного тетраэдра, либо состоят из структурных единиц, представляющих собой тетраэдры. Ниже будут рассмотрены только важнейшие из кислородсодержащих кислот фосфора.

Фосфорноватистая кислота, гипофосфиты. Фосфорноватистая кислота $H[PO_2H_2]$ — твердое белое вещество ($t_{пл} = 26,5^\circ C$), хорошо растворимое в воде. При нагревании до температуры выше $50^\circ C$ разлагается с выделением фосфина, красного фосфора, ортофосфорной кислоты и водорода.

Фосфорноватистая кислота — слабая одноосновная кислота, $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$. При взаимодействии с основаниями образует соли — гипофосфиты, например гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . Гипофосфит-ион имеет форму искаженного тетраэдра:



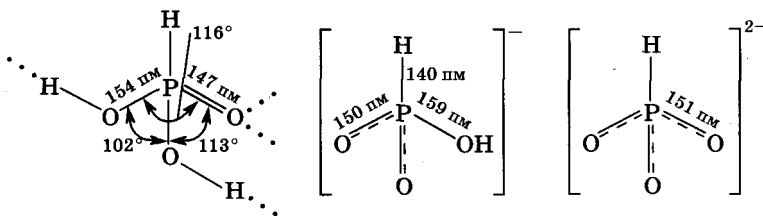
Фосфорноватистая кислота и ее соли — сильные восстановители, так как содержат фосфор в низкой степени окисления +1.

Гипофосфиты получают кипячением белого фосфора в растворах сильных оснований, их используют в качестве восстановителей при нанесении покрытий из никеля, кобальта и олова на металлы и пластмассы. Фосфорноватистую кислоту получают действием серной кислоты на гипофосфиты, ее используют в производстве полимерных материалов.

Фосфористая кислота, фосфиты. Фосфористая кислота $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$ — расплывающееся бесцветное твердое вещество ($t_{\text{пл}} = 73,6^\circ\text{C}$), очень хорошо растворимое в воде.

Фосфористая кислота — слабая двухосновная кислота. $K_1 = 5,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-7}$. При взаимодействии с основаниями она образует два ряда солей — фосфиты, например **фосфит натрия** Na_2HPO_3 , и гидрофосфиты, например **гидрофосфит натрия** NaH_2PO_3 .

Молекула $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$, гидрофосфит- и фосфит-ион имеют структуры искаженных тетраэдров:

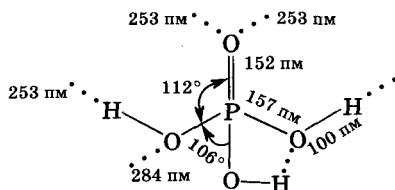


Атом водорода, непосредственно связанный с атомом фосфора, не может отщепляться при электролитической диссоциации и участвовать в образовании водородной связи, обозначенной в графической формуле тремя точками.

Фосфористая кислота и ее соли — восстановители. Фосфористую кислоту получают гидролизом трихлорида фосфора PCl_3 , растворением P_4O_6 в воде или действием серной кислоты на фосфиты.

Ортофосфорная кислота, ортофосфаты. Ортофосфорная (фосфорная) кислота H_3PO_4 — бесцветное кристаллическое гигроскопичное вещество ($t_{\text{пл}} = 42,5^\circ\text{C}$), расплывающееся на воздухе. H_3PO_4 — самая устойчивая из кислородсодержащих кислот фосфора. Она настолько хорошо растворима в воде, что смешивается с ней практически в любых соотношениях. Концентрированные растворы H_3PO_4 обладают очень высокой вязкостью, они сиропообразны.

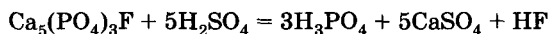
Молекулы ортофосфорной кислоты имеют форму искаженно-го тетраэдра:



Кристаллы безводной H_3PO_4 имеют слоистую структуру. Каждая молекула внутри слоя соединена с шестью другими водородными связями двух типов и различной длины: короткими связями $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ (253 пм) и длинными связями между двумя группами $-\text{OH}$ (284 пм). В водных растворах наряду с этими связями образуются более прочные водородные связи H_3PO_4 с молекулами воды.

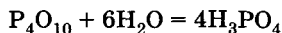
В промышленности ортофосфорную кислоту получают термическим и экстракционным способами.

Экстракционный способ заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой:



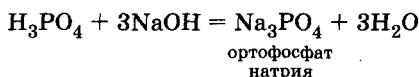
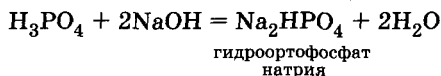
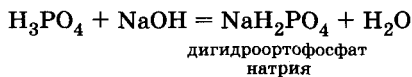
Массовая доля P_4O_{10} в экстракционной ортофосфорной кислоте составляет 40%. Она содержит много примесей. Ее используют главным образом для производства фосфорных удобрений.

Термический способ основан на взаимодействии с водой P_4O_{10} , полученного при сжигании белого фосфора:

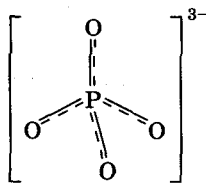


Этот способ требует больших затрат энергии, но позволяет получать более чистую ортофосфорную кислоту. Массовая доля P_4O_{10} в термической ортофосфорной кислоте составляет 85%.

Ортофосфорная кислота — слабая трехосновная кислота. $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$. Она реагирует с гидроксидами, карбонатами и некоторыми металлами с образованием *дигидроортофосфатов, гидроортофосфатов и ортофосфатов*:



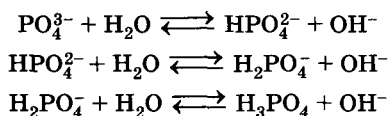
Ортофосфат-ион — правильный тетраэдр:



Из средних ортофосфатов в воде хорошо растворимы соли щелочных металлов и аммония. Средние ортофосфаты, содержащие многозарядные катионы металлов, в воде не растворяются. Растворимость гидро- и дигидроортофосфатов выше, чем у средних солей. Многие соли ортофосфорной кислоты выделяются из водных растворов в виде разнообразных кристаллогидратов, которые при нагревании теряют кристаллизационную воду ступенчато без изменения состава аниона. Практически все безводные ортофосфаты (за исключением солей аммония и ртути) устойчивы при нагревании вплоть до температур плавления. Анионы кислых солей при нагревании ниже температур плавления превращаются в анионы конденсированных фосфорных кислот.

Наибольшее практическое значение имеют соли, которые ортофосфорная кислота образует с аммонием, калием и кальцием. Гидроортофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и дигидроортофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммония, ортофосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроортофосфат CaHPO_4 и дигидроортофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ кальция находят применение в качестве удобрений. Дигидроортофосфат калия $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ входит в состав удобрений, пекарских порошков, жидких моющих средств, гидроортофосфат калия K_2HPO_4 используют как питательную среду для выращивания плесневых грибов, продуцирующих пенициллины. Обе кислые соли калия входят в состав пищевых дрожжей.

Поскольку фосфорная кислота слабая, ее соли в водных растворах подвергаются гидролизу по аниону:



Растворы, содержащие одновременно дигидрофосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов, обладают буферными свойствами. Их называют фосфатными буферными растворами и используют для поддержания постоянных значений pH в диапазоне от 5,4 до 8,0. Фосфатные буферные растворы существуют

и в природе. Внутри клеток действует фосфатная буферная система, состоящая из KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , в межклеточной жидкости — из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

Конденсированные фосфорные кислоты и их соли. Мас-совая доля P_4O_{10} в 100%-й ортофосфорной кислоте составляет 72,4%. Более высокое содержание P_4O_{10} имеет **фосфолеум**, или **суперфосфорная кислота**, — равновесная система, в состав которой наряду с ортофосфорной входят конденсированные фосфорные кислоты (рис. 19.19).

Конденсированными фосфорными кислотами называют кислоты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие связи P—O—P .

Они образуются при обезвоживании ортофосфорной кислоты. Все конденсированные фосфорные кислоты содержат в качестве структурной единицы ортофосфатный тетраэдр PO_4 , который может иметь один, два или три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Соединяясь, тетраэдры образуют цепи, циклы и разветвленные структуры. По структуре молекул конденсированные фосфорные кислоты делят на полифосфорные (с цепной структурой), метафосфорные (циклические) и ультрафосфорные (с разветвленной структурой). Тетраэдры PO_4 , находящиеся на концах цепи (концевые тетраэдры), связаны с соседним тетраэдром одним общим атомом кислорода. Тетраэдры PO_4 , находящиеся в середине цепи или в цикле (срединные тетраэдры), связаны со своими соседями двумя атомами

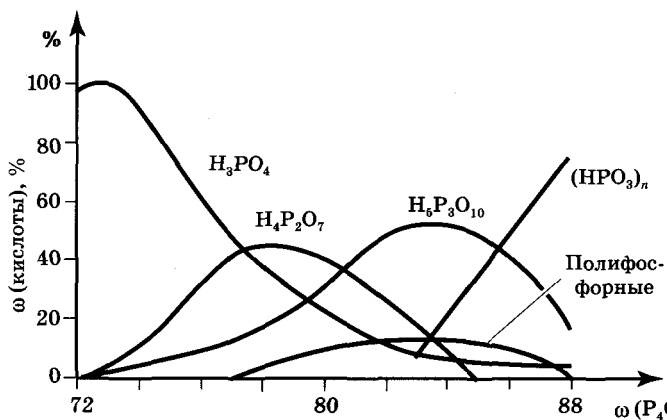
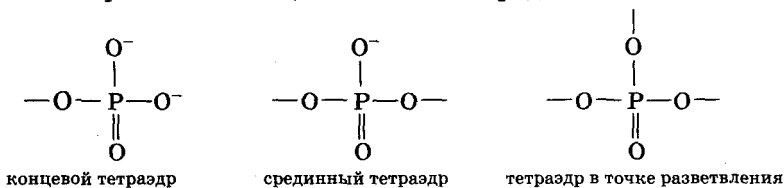


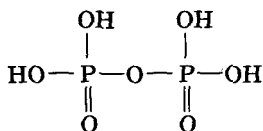
Рис. 19.19. Состав фосфолеума в зависимости от массовой доли P_4O_{10}

кислорода. Тетраэдры, находящиеся в точках разветвления цепи, имеют три связывающих атома кислорода:

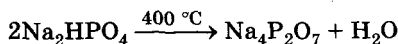


Все конденсированные кислоты являются многоосновными. Они образуют средние и кислые соли.

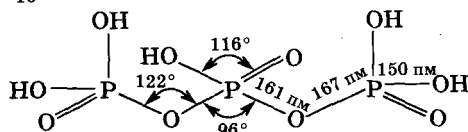
Полифосфорные кислоты, полифосфаты. Эти вещества образуют цепочечные структуры. В цепь может быть связано различное число ортофосфатных тетраэдров, начиная с двух. Простейшая полифосфорная кислота — это четырехосновная пиррофосфорная (дифосфорная) кислота $H_4P_2O_7$:



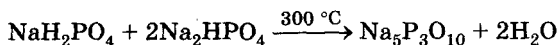
Она значительно отличается от других полифосфорных кислот по строению молекулы, которая состоит из двух концевых тетраэдров PO_4 , соединенных общим атомом кислорода. Молекулы других полифосфорных кислот содержат срединные тетраэдры. Угол PO_4 в зависимости от размеров катиона металла меняется от 123 до 180° . Соли этой кислоты — *пиррофосфаты* (дифосфаты). Их получают термической дегидратацией гидроортофосфатов:



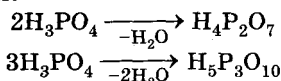
Следующая по длине цепи — пятиосновная **трифосфорная кислота** $H_5P_3O_{10}$:



Ее соль, трифосфат натрия, можно получить по реакции



Полифосфорные кислоты образуются при дегидратации ортофосфорной кислоты:

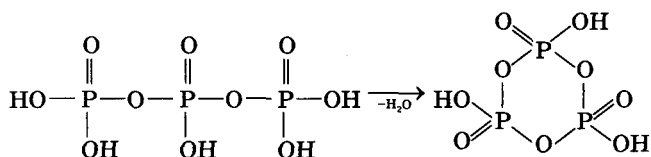


При увеличении числа срединных тетраэдров образуются полифосфорные кислоты, цепи которых содержат десятки, сотни и даже тысячи атомов фосфора. Полифосфорные кислоты неустойчивы, при добавлении к фосфолеуму воды они быстро разлагаются с образованием ортофосфорной кислоты и выделением большого количества теплоты.

Большинство полифосфатов нерастворимо в воде. Растворяются только полифосфаты щелочных металлов. В водных растворах эти соли неустойчивы и разлагаются с образованием ортофосфатов. Однако высокие энергетические барьеры (энергии активации) этих реакций сильно их замедляют. Для достижения равновесия при обычных условиях требуются многие часы, сутки, иногда годы. Скорость реакции существенно возрастает при нагревании и в присутствии ферментов.

Из всех полифосфатов в наибольших количествах производится трифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. В виде безводной соли он входит в состав моющих средств, используется в производстве цемента, при бурении нефтяных скважин и в текстильной промышленности. Кристаллогидрат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находит применение в пищевой промышленности: его добавляют в сыры, колбасы и сгущенное молоко для повышения их однородности и улучшения консистенции. Полифосфаты натрия используют также для умягчения воды, потому что они образуют комплексные соединения с катионами магния и кальция.

Метафосфорные кислоты, метафосфаты. Молекулы кислот и анионы их солей имеют циклическое строение. В циклах каждый ортофосфатный тетраэдр связан двумя общими атомами кислорода с соседними тетраэдрами. Общая формула метафосфорных кислот $(\text{HPO}_3)_n$, где n может принимать значения от 3 до 12. При более высоких значениях n не удается отличить циклические структуры от линейных. Простейшая из метафосфорных кислот — трехосновная **триметафосфорная (трициклофосфорная) кислота** $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ или $(\text{HPO}_3)_3$ может быть получена при замыкании в цикл цепи трифосфорной кислоты:

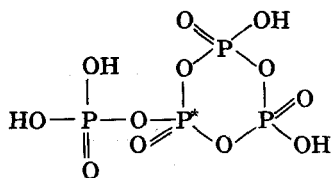


Соли этой кислоты — **триметафосфаты** (трициклофосфаты), например **триметафосфат натрия** $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Известны также тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октаметафосфаты. Некоторые

из них образуют кристаллогидраты, например $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагревании кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду без разрыва циклов. В воде хорошо растворимы только метафосфаты щелочных металлов и аммония. Соли, содержащие многозарядные катионы, растворяются плохо.

В разбавленных водных растворах метафосфорные кислоты медленно разрушаются. Этот процесс начинается с размыкания цикла и заканчивается образованием ортофосфорной кислоты. Метафосфаты устойчивы в нейтральных водных растворах при комнатной температуре, но разлагаются в щелочных растворах. Процесс, как и в случае метафосфорных кислот, начинается с размыкания цикла.

Ультрафосфорные кислоты, ультрафосфаты. Молекулы ультрафосфорных кислот и анионы их солей — ультрафосфатов — имеют разветвленное строение. Они могут содержать и линейные и циклические фрагменты. Простейшая из ультрафосфорных кислот имеет следующее строение:



Получить ее можно при взаимодействии P_4O_{10} с парами воды.

В молекулах ультрафосфорных кислот и анионах их солей всегда присутствуют тетраэдры PO_4 , связанные тремя общими атомами кислорода с соседними тетраэдрами. (В графической формуле центральный атом P такого тетраэдра отмечен звездочкой.) Наличие таких групп является причиной малой устойчивости этих веществ. При соприкосновении с водой ультрафосфорные кислоты разлагаются по точкам разветвления на полифосфорные и метафосфорные кислоты, а ультрафосфаты — на поли- и метафосфаты.

19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве

Свойства и роль химических связей фосфора в биомолекулах. Фосфор для биохимической активности клетки важен так же, как и основные биогенные элементы: H, C, N, O. Однако фосфор не включен в их число, потому что его содержание в сухой биомассе втрое меньше, чем азота.

Тетраэдрическая ортофосфатная группа — PO_4 является единственным фосфорсодержащим фрагментом биомолекул.

При рН, характерных для внутриклеточной среды, ортофосфорная кислота существует в виде H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} -ионов, концентрации которых различаются, как правило, не более чем на порядок. Именно из этих неорганических анионов заимствуется фосфор, входящий в биомолекулы. Гидроортофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидроортофосфат-ион H_2PO_4^- образуют достаточно устойчивые и одновременно химически реакционноспособные формы фосфора. При вхождении в структуру биомолекул фрагменты ортофосфорной кислоты играют и структурообразующую роль и обеспечивают высокую реакционную способность фосфорсодержащих биоактивных соединений.

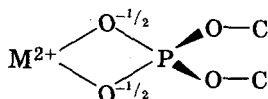
Биохимически важные свойства ортофосфатного тетраэдра, проявляемые им в биомолекулах, таковы.

- Подобно азотсодержащим катионам, образующим положительный полюс биомолекул, ортофосфат-ион образует в них отрицательный полюс (см. рис. 19.8), который обладает гидрофильностью и придает несущим его биомолекулам растворимость в воде.

- Ортофосфат образует сложноэфирные связи $\text{C}-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2$ и $\text{C}-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2-\text{O}-\text{C}$, в которых играет роли концевой или соединяющей структурных групп. Поскольку связи $\text{P}-\text{O}$ в этих группах не являются одинарными, осевое вращение вокруг них затруднено. Это делает ортофосфатную группу довольно жестким структурным фрагментом биомолекул.

- Сложноэфирные связи ортофосфорной кислоты — высокоэнергетические, макроэргичные. Реакции, в которых такие связи образуются, — способ запасаения энергии в клетке. Эта энергия может быть освобождена в реакциях гидролиза, которые и используются в биохимических процессах для проведения стадий, характеризующихся $\Delta G > 0$. Энергия, запасенная в макроэргичных сложноэфирных связях $\text{P}-\text{O}$, используется в клетке направленно, без рассеивания, что обусловлено способностью ортофосфатного тетраэдра к образованию координационных связей.

- Неорганические гидроортофосфат- и пиродифосфат-ионы, а также ортофосфатные группы, входящие в состав практически любых биомолекул, могут координироваться двухзарядными катионами M^{2+} . Ортофосфатная группа может координировать катионы двумя своими кислородными атомами с образованием хелатного цикла из четырех звеньев-связей:



• При координации катионов происходит смещение электронной плотности донорных атомов ортофосфатной группы. Это уменьшает отталкивание между отрицательно заряженной ортофосфатной группой и несущим эффективный отрицательный заряд атомом кислорода или азота каких-либо лигандов. В результате с атомом фосфора может образоваться пятая связь P—O или P—N и вместе с ней — неустойчивый активированный комплекс с sp^3d -гибридизацией орбиталей этого атома, как у PF_5 . Подобные активированные комплексы играют очень большую роль в направленном использовании энергии сложноэфирных связей.

• Общий источник энергии, приводящий в движение все молекулярные механизмы клетки, — это клеточное дыхание, сводящееся к окислению липидов (жиров) и сахаров кислородом. Окисление этих веществ до CO_2 и H_2O расчленено на огромное число стадий, что предотвращает потери энергии и исключает непродуктивную передачу энергии водной среде клетки. Процессы окисления представляют собой окислительное дробление липидов, полисахаридов и, что еще важнее, дробление небольших молекул типа глюкозы. В длинных последовательностях элементарных стадий дробления огромную роль играют стадии *фосфорилирования*, т. е. присоединения фосфатного тетраэдра. Реакции фосфорилирования осуществляются в клетке специальными ферментами — киназами и фосфорилазами. Эти ферменты переносят и присоединяют ортофосфорную группу в точке дробления молекулы. Их активные центры действуют по принципу образования неустойчивого активированного комплекса с пятью связями P—O. Образование этих комплексов стимулируется предварительным протекающим возникновением донорно-акцепторных связей между кислородными атомами ортофосфатной группы и двухзарядными катионами.

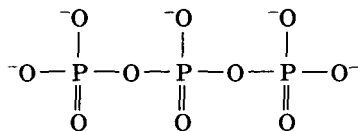
Фосфорсодержащие биомолекулы. Ортофосфатные группы в качестве структурообразующих фрагментов входят в состав двух важнейших классов биологически активных соединений. Это классы фосфолипидов и нуклеиновых кислот. Фосфолипиды были достаточно подробно рассмотрены ранее (см. с. 415), а структурообразующая роль ортофосфатных групп в нуклеиновых кислотах еще не затрагивалась.

Нуклеиновые кислоты. Нить дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) состоит из соединенных в цепочку сложноэфирными связями ортофосфатных групп и молекул дезоксирибозы (см. с. 356). Каждая из ортофосфатных групп несет отрицатель-

ный заряд, благодаря чему нуклеиновые кислоты являются полиэлектролитами. Отрицательно заряженные ортофосфатные группы, отталкиваясь друг от друга, растягивают, выпрямляют нить нуклеиновых кислот, но катионы H^+ или другие, находящиеся в клеточном растворе и обеспечивающие электронейтральность нуклеиновых кислот, создают вокруг их молекул ионную атмосферу из катионов. В результате отрицательный заряд нитей нуклеиновых кислот компенсируется и они приобретают гибкость.

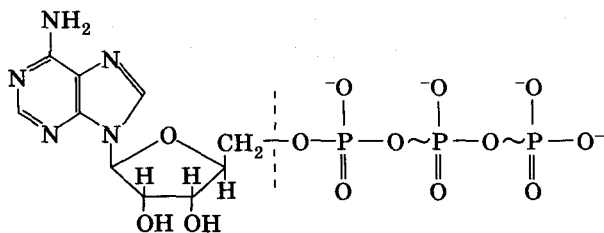
Аденозинтрифосфат. Для энергетики клетки очень важны так называемые сопряженные реакции, каждая из которых состоит из двух стадий: первая протекает самопроизвольно с выделением свободной энергии, расходуемой для проведения второй стадии, которая не может идти самопроизвольно.

Биосинтез белков, нуклеиновых кислот, сахаров и эфиров, т. е. всех сложных биомолекул клетки, не может происходить без затрат химической энергии, самопроизвольно. Для синтеза любого из этих веществ необходим молекулярный источник энергии, который с помощью соответствующей сопряженной реакции передает энергию вновь образуемому термодинамически неустойчивому веществу. Такой универсальный поставщик химической энергии для синтеза биомолекул, а также других процессов, требующих затрат энергии, — молекула аденозинтрифосфата, сокращено АТФ. В молекуле АТФ аккумуляция энергии происходит в фрагменте, который представляет собой трифосфат-ион. Запасенная в трифосфат-ионе энергия лишь ненамного меньше энергии АТФ. Основной причиной возникновения энергетического запаса на связях трифосфат-иона и АТФ являются отрицательные заряды, возникающие при отщеплении протонов от трифосфорной кислоты:



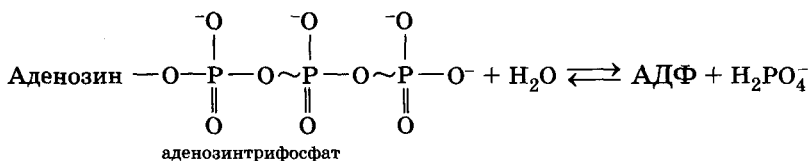
Эти заряды, отталкиваясь друг от друга, растягивают трифосфат-ион, что и означает возникновение запаса потенциальной энергии его связей. Молекулы АТФ служат одновременно накопителями, переносчиками и источниками энергии для тех реакций клетки, которые не могут протекать самопроизвольно. В этой молекуле три ортофосфатные группы соединены

между собой высокоэнергетическими связями, обозначаемыми знаком ~:

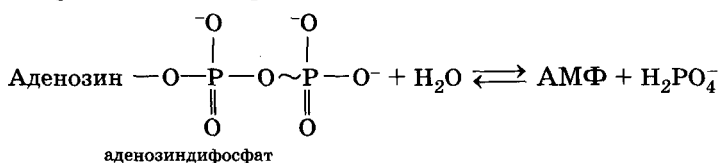


При гидролизе происходит последовательное отщепление двух дигидрофосфат-ионов и образование аденозиндифосфата (АДФ) и аденозинмонофосфата (АМФ).

Первая стадия гидролиза:



Вторая стадия гидролиза:



Каждая из двух стадий гидролиза сопровождается освобождением 30 кДж/моль энергии. Однако в клетке используется обычно только первая стадия. После ее прохождения АДФ и H_2PO_4^- вновь образуют АТФ. Для обратной реакции тоже требуется расход химической энергии. Она осуществляется за счет окислительного расщепления глюкозы до CO_2 и H_2O .

Фосфор в питании человека и кормлении животных.

В организме человека в среднем содержится около 1,5 кг фосфора. Из этой массы около 1,4 кг приходится на кости, состоящие из гидроксилатапата $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Зубная эмаль состоит из фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Суточная потребность взрослого человека в фосфоре составляет 0,8—1,0 г.

Фосфор поступает в организмы человека и животных с продуктами питания и кормом, главным образом в виде фосфолипидов, фосфопротеидов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и фитина (смеси кальциевых и магниевых солей очень богатой фосфором фитиновой кислоты). В желудке под действием желу-

дочного сока, имеющего кислую реакцию и содержащего пищеварительные ферменты, фосфаты переходят в растворимую форму и могут всасываться. Фосфор, содержащийся в фитине, усваивается плохо, так как кальциевые и магниевые соли фитиновой кислоты плохо перевариваются. Всасыванию фосфатов препятствует избыток катионов кальция, магния и железа, образующих нерастворимые соли. Механизм усвоения и обмена фосфат-ионов в организме тесно связан с механизмом кальциевого равновесия, рассмотренного в гл. 16.

Для восполнения дефицита фосфора в кормах сельскохозяйственных животных применяют кормовые фосфаты, которые способствуют нормализации обмена веществ, увеличивают продуктивность, повышают качество и снижают себестоимость продукции. Характеристики выпускаемых в нашей стране кормовых фосфатов представлены в табл. 19.8.

Таблица 19.8. Некоторые характеристики кормовых фосфатов

Кормовой фосфат (в скобках приведены технические названия)	Способ и реакции получения	Содержание фосфора, %	Содержание дру- гих эле- ментов питания	Максималь- ное содержа- ние примесей
Моногидрат дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (монокальцийфосфат)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$	24	18% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-2}\%$ Pb
Дигидрат гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кальцийгидрофосфат, преципитат кормовой, дикальцийфосфат)	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	20	24% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-2}\%$ Pb
Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальцийфосфат, обесфторенный фосфат)	Обжиг апатитов или фосфоритов при 1450—1600 °C с добавкой фосфорной кислоты	12	30% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $2 \cdot 10^{-4}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb
Гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (диаммонийфосфат)	$2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23	20% N	$1 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb
Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (динатрийфосфат)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	21	31% Na	$2,5 \cdot 10^{-2}\%$ F; $4 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb

Низкая скорость обновления фосфора в организме не свидетельствует о кинетической инертности биосоединений фосфора. Соединения фосфора часто очень лабильны. Так, АТФ имеет среднее время жизни от 1 с до 1—2 мин в различных тканях. Поскольку АТФ — главный молекулярный энергоноситель, скорость обновления фосфора многих небольших биомолекул сопоставима со временем жизни АТФ.

Ресурсы и круговорот фосфора в природе. Уже разведанные на суше доступные для разработок мировые запасы фосфатного сырья в пересчете на P_4O_{10} составляют 60 млрд т. Богатые фосфатами месторождения немногочисленны. Их интенсивная разработка и постепенное истощение ставят вопрос о поиске новых источников фосфора, в частности морских месторождений, и создании дешевых способов переработки бедных фосфорных руд в удобрения.

Круговорот фосфора в природе существенно отличается от круговорота азота: из-за нелетучести природных соединений фосфора в нем не участвует атмосфера.

Основным естественным источником поступления фосфатов в почву является медленная эрозия, химическое разложение минеральных фосфатов под действием воды, углекислого газа, кислот и микроорганизмов почвы. Растворенные фосфаты становятся доступными для усвоения.

Наиболее важный цикл круговорота включает растения и животных суши, которые возвращают фосфор почве после своей смерти, а также с продуктами жизнедеятельности. Отмершие организмы или их сезонно отмирающие части, например листья, минерализуются микроорганизмами и возвращаются в почву. Минеральные фосфаты почвы подвержены процессу *ретроградации* — превращению в практически нерастворимые фосфаты и гидроксофосфаты. Из этих соединений фосфор способен усваивать лишь очень немногие растения. Процесс ретроградации, таким образом, омертвляет фосфор почв, является тупиковым каналом его круговорота. Потребность животных в фосфоре выше, чем у растений, так как фосфаты входят в состав костей скелета, мозга и клеток нервной системы.

Годовой сток фосфатов в океаны оценивается в $(3—4) \cdot 10^6$ т P_4O_{10} . В водоемах фосфор усваивается фитопланктоном и по пищевой цепи, включающей рыб и птиц, в малой своей части возвращается в круговорот в виде гуано птиц. Другая, большая часть фосфатов осаждается в морских водоемах в виде конкреций — шаровидных минеральных образований, по составу близких к апатитам. Этот поток лишь на 7—10% меньше стока фосфатов в океаны.

В настоящее время мировая добыча фосфатов составляет около 50 млн т в пересчете на P_4O_{10} . Это на порядок больше, чем годовой сток в океаны и лишь в несколько раз меньше годового усвоения фосфора биомассой. Таким образом, человек очень сильно деформировал природный круговорот фосфора, который оказался незамкнутым.

Фосфорные удобрения. Фосфор усваивается растениями только в виде растворимых в воде $H_2PO_4^-$ - и HPO_4^{2-} -ионов, и поэтому их концентрация в почвенных водах в вегетационный период должна быть достаточно высокой. Однако избыточная растворимость фосфатов способствует их потерям. Фосфорные удобрения теряются также в виде взвесей из-за их выноса почвенными водами в водоемы и процессов ретроградации, т. е. образования нерастворимых фосфатов и гидроксофосфатов алюминия и железа(III): $AlPO_4$, $Al_2(OH)_3PO_4$, $FePO_4$, $Fe_2(OH)_3PO_4$.

Основная масса вносимых фосфорных удобрений обратимо связывается катионами кальция, которые всегда присутствуют в почвах. Эти катионы образуют с фосфатами хорошо доступную для усвоения соль $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, которая через продолжительное время превращается в аморфный, а затем в кристаллический фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Значительные количества $H_2PO_4^-$ -ионов обратимо поглощаются глинистыми минералами по механизму ионного обмена, вытесняя OH^- -ионы. Общая способность почв к поглощению фосфатов очень велика. Она в 1,5—3 раза превышает среднее содержание фосфора в почвах. Коэффициенты усвоения фосфорных удобрений растениями невелики. В первый год после внесения усваивается только 25—30% фосфорных удобрений. Для полной реализации фосфорных удобрений требуется много лет. Поэтому очень важной проблемой является управление содержанием доступного растениям фосфора в почвах.

Основные применяемые в настоящее время фосфорные удобрения, а также некоторые их характеристики приведены в табл. 19.9.

Большой интерес представляют также новые сложные удобрения на основе поли- и метафосфатов аммония и калия. Эти удобрения обладают регулируемыми свойствами. В частности, можно так подбирать их состав, чтобы оптимизировать скорость их гидролитического расщепления и отщепления ортофосфат-ионов, а следовательно, и увеличивать коэффициент усвоения фосфора.

Экологические аспекты химии фосфора. Фосфор циркулирует в экосистемах по существу в единственной химической форме — в виде ортофосфат-иона PO_4^{3-} . Превращения фосфора не

Таблица 19.9. Некоторые свойства фосфорных удобрений

Удобрение	Способы и реакции получения	Содержание P_4O_{10} , %	Растворимость (примеси)
Фосфоритная мука $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$	Измельчение фосфоритов	19—30	Не растворяется в воде, (F^-)
Простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4$	$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + 3H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF$	15—20	Растворим (до 50% $CaSO_4$)
Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$	43—49	Растворим
Обесфторенный фосфат $Ca_3(PO_4)_2$	Удаление фтора из природных фосфатов водяным паром	20—30	Растворяется в лимонной кислоте
Термофосфат $CaNaPO_4, CaKPO_4$	Сплавление фосфоритов с карбонатами или сульфатами натрия или калия	20—30	Растворяется в лимонной кислоте
Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$	22—38	Растворяется в растворе цитрата аммония
Аммофос $NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	42—52 P_4O_{10} , 10—12 N	Растворим, $(NH_4)_2SO_4$
Диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$	$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$	48—52 P_4O_{10} , 18—19 N	Растворим

затрагивают атмосферу и, главное, химические превращения природных фосфатов и удобрений не порождают ядовитых фосфорсодержащих соединений. Опасность для экосистем и человека представляют только фосфорсодержащие пестициды, но их сложное поведение не является предметом неорганической химии.

Урожайность почв обычно лимитируется содержанием в них усвояемых фосфатов, получающихся в естественном процессе выветривания почв. Внесение фосфорных удобрений вместе с азотными, калийными увеличивает урожаи и выносы фосфатов вместе с урожаями. Поток фосфора, уносимого с урожаем, является главным, первым по значению исходящим из агроэкологическим потоком этого элемента. Потоки фосфора из эродированных почв лесных массивов и промышленных зон меньше.

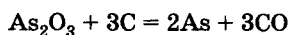
Вторым по экологическому значению потоком фосфора, исходящим из почв сельскохозяйственных угодий, являются смывы этого элемента с дождем и снегом, в которых присутствуют как растворенные соли, так и суспензии. Этим путем теряется до 70% фосфора, вносимого с фосфорными удобрениями. Столь большие потери со смывами характерны для агросистем, в которые вносят высокие дозы азотных и других удобрений. Высокие дозы удобрения приводят к разрушению структуры почвы и истощению гумуса. Важный экологический аспект применения фосфорных удобрений — внесение вместе с ними в почву следов токсичных металлов — кадмия, свинца, цинка, мышьяка. Фосфаты, вымытые из почвы, собираются в водоемах и оседают, увлекая вместе с собой тяжелые металлы и фторид-ион, что создает дополнительную опасность в водоемах. Но главный вред от концентрирования фосфора в реках и водоемах суши состоит в *эвтрофикации*, приводящей к невозможности использовать их как питьевые источники.

Локальный характер имеют сильные загрязнения отдельных водоемов и рек детергентами — моющими средствами, содержащими полифосфаты.

19.6. Мышьяк, сурьма, висмут

Элементное состояние. Устойчивыми аллотропными формами мышьяка, сурьмы и висмута являются их металлические модификации. Это серый мышьяк и серебристо-белые сурьма и висмут, имеющие слоистую структуру (рис. 19.20) и сочетающие электрическую проводимость и хрупкость.

Получение. Эти элементы получают из оксидов As_2O_3 , Sb_2O_3 и Bi_2O_3 , восстанавливая их углеродом:



Бинарные соединения. Среди бинарных соединений подгруппы мышьяка известны арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды, образуемые элементами подгрупп IA—IIIA, оксиды, галогениды и гидриды.

Арсениды, стибиды и висмутиды. Их получают прямыми синтезами. Они представляют собой соединения с металлической

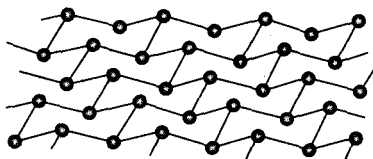
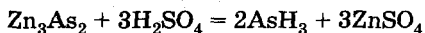


Рис. 19.20. Структура мышьяка, сурьмы и висмута: показан фрагмент одного из расположенных друг над другом бесконечных слоев

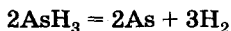
связью (K_3As , Ca_3Sb_2 , Mg_3Bi_2) или алмазоподобные по строению полупроводники ($AlAs$, $GaAs$ и др.). Арсенид галлия $GaAs$ по своим полупроводниковым свойствам превосходит германий.

Гидриды. При взаимодействии арсенидов, стибидов и висмутидов с кислотами образуются газообразные **арсин** AsH_3 , **стибин** SbH_3 и **висмутин** BiH_3 . Например:



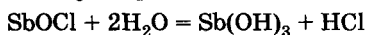
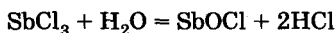
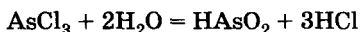
По строению и свойствам они аналогичны фосфину PH_3 .

Арсин и стибин — очень токсичные горючие газы с резкими неприятными запахами. Висмутин неустойчив при обычных температурах, арсин и стибин разлагаются при нагревании. Реакция термического разложения AsH_3 используется в криминалистике для обнаружения очень малых содержаний мышьяка по характерному зеркальному налету этого элемента на стекле:



Арсин AsH_3 , как и фосфин PH_3 , — родоначальник многих боевых отравляющих веществ. Его органические и галогенозамещенные производные образуют большое семейство газов, обладающих общим поражающим действием.

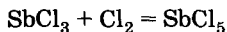
Галогениды. Ковалентные по характеру связей галогениды мышьяка и сурьмы по структуре и свойствам в целом подобны галогенидам фосфора, но проявляют меньшую склонность к гидролизу. *Тригалогениды мышьяка и сурьмы* подвергаются обратимому гидролизу с образованием амфотерных производных — метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$, нерастворимых солей катиона антимонила SbO^+ и в небольшой степени — гидроксида сурьмы(III) $Sb(OH)_3$:



Обладающие большей ионностью связей солеобразные *тригалогениды висмута* гидролизуются еще слабее и в их растворах существуют вместе с катионами Bi^{3+} катионы висмута BiO^+ . Точно так же ведут себя соли висмута(III) с кислородными кислотами:

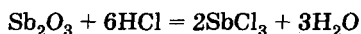


Некоторые тригалогениды мышьяка и сурьмы могут быть окислены галогенами до *пентагалогенидов*, например:

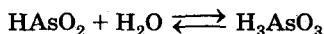


Устойчивы только газообразный AsF_5 и жидкие SbF_5 и SbCl_5 . Твердый пентафторид висмута BiF_5 неустойчив и является очень сильным окислителем. Пентагалогениды легко гидролизуются и образуют комплексные анионы типа $[\text{AsF}_6]^-$.

Оксиды. В соединениях с кислородом мышьяк, сурьма и висмут имеют степени окисления +3 или +5. Кристаллические бесцветные оксид мышьяка(III) As_2O_3 , оксид сурьмы(III) Sb_2O_3 и оксид висмута(III) Bi_2O_3 можно получить синтезом из простых веществ. Структура As_2O_3 и Sb_2O_3 в пара́х соответствует молекулам As_4O_6 и Sb_4O_6 . В воде As_2O_3 растворим с образованием метамышьяковистой кислоты HAsO_2 . Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы, но растворяются в соляной кислоте:



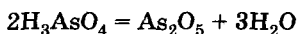
Оксиду мышьяка(III) As_2O_3 отвечают слабые ортомышьяковистая H_3AsO_3 и метамышьяковистая HAsO_2 кислоты. В водных растворах существует равновесие:



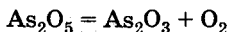
Известны твердые кристаллические соли обеих мышьяковистых кислот: *ортоарсениты* и *метаарсениты*.

Гидроксиды сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — слабые основания.

Оксид мышьяка(V) As_2O_5 — бесцветное, стеклообразное, гигроскопичное вещество, которое можно получить обезвоживанием при нагревании ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 :

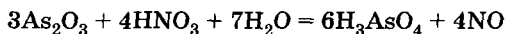


Нагревание до 500 °С приводит к термическому разложению As_2O_5 :



Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 и оксид висмута(V) Bi_2O_5 — термически еще менее устойчивы.

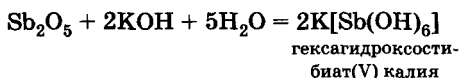
Ортомышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают окислением As_2O_3 азотной кислотой:



H_3AsO_4 является очень хорошо растворимой трехосновной кислотой средней силы. Она лишь немного слабее ортофосфорной кислоты — своего аналога. Соли ортомышьяковой кислоты — *ортоарсенаты* — подобны ортофосфатам. Ортоарсенаты Na_2HAsO_4 , CaHAsO_4 , Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ используют в сель-

ском хозяйстве как инсектициды. Известны также *пироарсенаты* и *метаарсенаты*, аналогичные пирофосфатам и метафосфатам. В отличие от ортофосфорной кислоты ортомышьяковая кислота проявляет окислительные свойства.

Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 плохо растворим в воде. В растворах щелочей образуются *гексагидроксостибиаты*:



Мышьяк, сурьма и висмут в природе. *Мышьяк, сурьма и висмут* — токсичные элементы. Особенно токсичен мышьяк. Эти элементы загрязняют окружающую среду, так как предприятия цветной металлургии неполностью улавливают пыль, возникающую на стадии обжига сульфидных руд. В составе аэрозолей As, Sb и Bi разносятся атмосферными ветрами на значительные расстояния. Другим источником загрязнения мышьяком являются примеси этого элемента в фосфорных удобрениях. Попадая в почвы с аэрозолями и удобрениями, As, Sb и Bi усваиваются растениями в количествах, превышающих их очень малые естественные содержания.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Атом азота отличается от атома углерода лишь большим на единицу зарядом ядра и соответственно большим на единицу числом валентных электронов. Объясните, в чем причина различия химических свойств углерода и азота и как оно проявляется в тех ролях, которые они играют в биомолекулах. Почему в живом веществе углерода больше, чем азота?
2. Растения усваивают азот почвы или в виде NO_3^- или в виде NH_4^+ и NH_3 . Объясните предположение, что нитратные удобрения для растений менее выгодны энергетически. Можно ли подтвердить это предположение количественным расчетом?
3. Какие требования, по вашему мнению, следует предъявлять к удобрениям? Красный фосфор является самым концентрированным из возможных фосфорных удобрений, он хорошо усваивается растениями по мере его медленного превращения в H_3PO_4 , медленность его превращения уменьшает непроизводительные потери фосфора. Однако красный фосфор не используют как удобрение. Почему?
4. Если исходить из требования, что удобрение должно быть предельно концентрированным по элементам питания, то следует рассмотреть возможность применения нитрида калия K_3N , фосфида калия K_3P , а также нитрида фосфора NP . Рассмотрите причины, мешающие применять эти вещества.

ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ПОДГРУППЫ: КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ



Способность кислорода образовывать прочные связи с углеродом, кремнием, фосфором, серой. Многообразие и изменчивость свойств связей кислорода с углеродом и водородом. Молекулярный кислород как окислитель.

Термодинамическая устойчивость и распространенность кислородных соединений. Оксиды, кислородсодержащие кислоты, амфотерные соединения, основания, соли кислородсодержащих кислот как важнейшие классы соединений. Разнообразие их строения. Пероксид водорода и другие пероксиды.

Молекулярный кислород в биоэнергетике. Роль функциональных кислородсодержащих групп в биомолекулах. Экологическая роль кислорода и озона атмосферы.

Особенности химических связей серы. Прочность связей серы с кислородом и водородом.

Термодинамическая устойчивость бинарных соединений серы, их реакции гидролиза. Соединения серы с водородом и кислородом. Серная кислота, сульфаты. Сернистый газ, сернистая кислота, сульфиты. Сероводород и полисульфаны.

Сера как биогенный элемент. Применение сульфатов и других соединений серы в сельском хозяйстве. Экологическая опасность сернистого газа.

Роль селена в питании человека и кормлении сельскохозяйственных животных.

20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов VIA-подгруппы

Почти все элементы VIA-подгруппы — кислород O, сера S, селен Se и теллур Te — неметаллы. Исключение составляет завершающий подгруппу радиоактивный элемент полоний Po, который проявляет металлические свойства. Неметаллы VIA-подгруппы объединяют под названием *халькогены*, что означает «образующие руды».

Распространение в природе. Все элементы VIA-подгруппы, за исключением полония, встречаются в природе как в свободном виде, так и в виде соединений.

Кислород — самый распространенный элемент литосферы (табл. 20.1). Свыше 75% объема земной коры принадлежит этому элементу. В главных минералах — силикатах и алюмосиликатах — он представлен тетраэдрическими ионами SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} . В гидросфере на кислород приходится около 86% ее массы, в атмосфере — 23% массы или 21% объема. Жизнь на Земле невозможна без кислорода и его соединений, в первую очередь воды.

Сера — распространенный элемент. Она встречается в самородном виде и образует многочисленные минералы: сульфиды, например пирит FeS_2 , антимонит Sb_2S_3 , галенит PbS , и сульфаты, из которых важнейшими являются мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Огромные количества растворенных сульфатов содержатся в воде морей и океанов, где массовая доля серы составляет 0,09%.

Селен и теллур присутствуют в природе в самородном виде и образуют собственные минералы. Однако добывают их из медных, свинцовых и пиритных руд, в которых они присутствуют в небольших количествах как примеси.

Полоний — продукт радиоактивного распада урана, он присутствует в урановых рудах в следовых количествах.

Таблица 20.1. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы VIA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
O	47	Силикаты, алюмосиликаты	Белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды. O_2 — важнейший окислитель в природе
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	Сульфиды, сульфаты, самородная сера	Белки, некоторые аминокислоты, витамины
Se	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Берцелианит Cu_2S , самородный селен	Входит в состав многих ферментов. В больших концентрациях токсичен
Te	$1 \cdot 10^{-6}$	Самородный теллур, алтаит PbTe	Токсичен
Po	$2 \cdot 10^{-14}$	Микропримесь в урановых рудах	Высокотоксичен, радиоактивен

Свойства атомов. Общая электронная формула валентных подуровней элементов VIA-подгруппы ns^2np^4 . Подобие валентных подуровней в этой подгруппе преобладает над различиями атомных остовов, поэтому свойства атомов и простых веществ изменяются плавно (табл. 20.2). Наибольшие отличия проявляет кислород, в атоме которого нет близко расположенного вакантного подуровня.

Химические свойства. Закономерности изменения прочности связей кислорода с другими элементами довольно слож-

Таблица 20.2. Характеристики свойств элементов VIA-подгруппы

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Валентные подуровни	2s ² 2p ⁴	3s ² 3p ⁴	4s ² 4p ⁴	5s ² 5p ⁴	6s ² 6p ⁴
Электроотрицательность	3,44	2,58	2,55	2,1	2,0
Степени окисления	-2, +1, +2, +4	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +2, <u>+4</u>
Основные типы гибридизации	<i>sp, sp², sp³</i>		<i>sp³, sp³d, sp³d²</i>		
Основные геометрические формы соединений	Линейная, угловая, тетраэдр		Угловая, тетраэдр, октаэдр		
Ковалентный радиус, пм	74	103	116	143	167
Ионный радиус аниона Э ²⁻ , пм	126	170	184	207	—
Плотность, г/см ³	1,13 (жидкий O ₂)	2,07 (ромб)	4,79	6,25	9,32
Температура плавления, °С	-219	113 (ромб)	217	450	282
Температура кипения, °С	-183	445	685	990	962

ны. Одинарные σ -связи O—N, O—O и O—F слабы, а одинарные σ -связи O—Si и O—H заметно прочнее:

Связь	O—H	O—C	O—N	O—O	O—F	O—Si
Энергия, кДж/моль	463	352	201	139	192	368

Двойные σ -, π -связи кислорода обладают гораздо большей прочностью. При этом прочности двойных связей с элементами второго и третьего периодов почти одинаковы:

Связь	O=C	O=N	O=O	O=P	O=S
Энергия, кДж/моль	724	607	494	584	502

Поэтому в неорганической природе большее распространение имеют соединения, в которых кислород связан с *p*-элементами кратными связями (CO_2 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) или прочными одинарными связями (SiO_2 , SiO_3^{2-}), а в живой природе распространены соединения, имеющие следующие группы: гидроксильная

R—OH, альдегидная $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ и кетонная $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, карбок-

сильная $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, эфирная R—O—R.

Наиболее прочные связи серы — это связи S—O, S=O, S—F, S—H, менее прочны связи S—C и S—S:

Связь	S—H	S—F	S—O	S=O	S—C	S—S
Энергия, кДж/моль	339	327	387	502	259	213

Наибольшей устойчивостью обладают неорганические соединения серы с возможно большим числом прочных связей: SO_3 , SO_4^{2-} , SF_6 . В живой природе достаточно часто встречаются соединения со связями C—S, S—S, S—H. Связями S—S обусловлены биохимически целесообразные пространственные структуры белковых цепей.

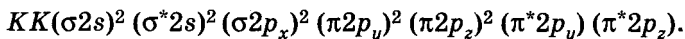
Прочность связей селена и теллура меньше, чем соответствующих связей серы, но между связями серы и этих элементов сохраняется аналогия, и поэтому химия селена и теллура в целом подобна химии серы.

20.2. Кислород

Элементное состояние. Кислород известен в двух аллотропных модификациях, причем обе при обычных условиях газообразны. Это двухатомная молекула дикислород O_2 , назы-

ваемая обычно молекулярным кислородом, и трикислород или озон O_3 .

Дикислород имеет более сложное электронное строение молекулы (рис. 20.1), чем азот. По два спаренных электрона внутренних $1s$ - или K -оболочек не участвуют в образовании молекулярных орбиталей. Двенадцать электронов валентных $2s$ - и $2p$ -подуровней двух атомов кислорода образуют конфигурацию:



Таким образом, молекула O_2 имеет одну σ -связь, две π -связи, два неспаренных электрона на двух разрыхляющих $\pi^* 2p$ -орбиталях и вакантную разрыхляющую $\sigma^* 2p$ -орбиталь. Каждый из атомов кислорода, кроме того, имеет по одной несвязывающей электронной паре. В целом это симметричная молекула с энергией связи 494 кДж/моль. Ее строение передается формулой, где σ -связь изображена сплошной чертой, а две π -связи в сочетании с двумя электронами на разрыхляющих орбиталях — тремя короткими черточками:



Так как молекула O_2 симметрична, у нее отсутствует электрический дипольный момент. Поэтому силы взаимодействия между молекулами O_2 — это только слабые дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы. Следствием этого являются низкие температуры кипения ($-183^\circ C$) и плавления ($-219^\circ C$). В газо-

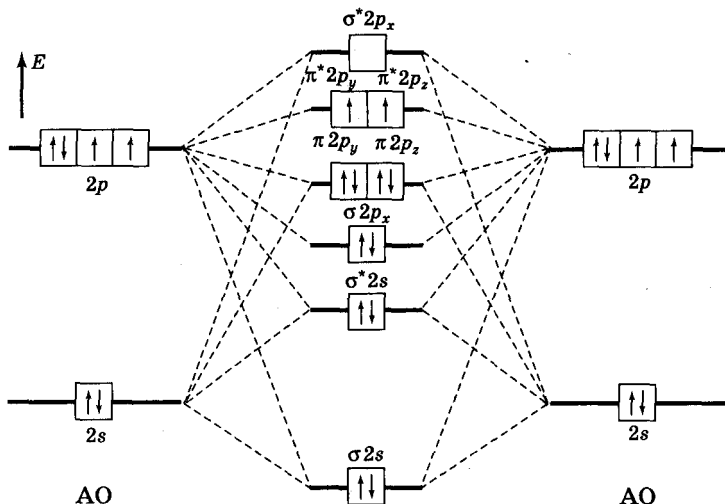


Рис. 20.1. Заполнение молекулярных орбиталей молекулы O_2

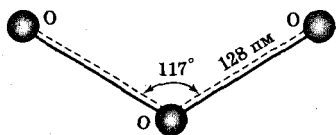


Рис. 20.2. Структура молекулы озона

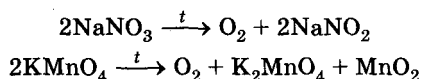
образном состоянии кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, в сжиженном — бледно-голубая жидкость. Из-за слабости сил межмолекулярного взаимодействия растворимость O_2 в воде — низкая, но достаточная для обеспечения дыхания водных организмов. В 100

объемах жидкой воды при $20\text{ }^\circ\text{C}$ растворяется 3,1 объема газообразного O_2 . Специфичная особенность молекулы O_2 — парамагнетизм, обусловленный двумя неспаренными электронами на π^*2p_y - и π^*2p_z -орбиталях: газообразный, жидкий и твердый O_2 втягивается поэтому в магнитное поле.

Озон — голубой газ с характерным резким запахом. Температуры его кипения ($-112\text{ }^\circ\text{C}$) и плавления ($-193\text{ }^\circ\text{C}$) несколько выше, чем у кислорода, так как между его молекулами есть диполь-дипольное взаимодействие. В жидком состоянии это темно-синяя жидкость, твердый озон — темно-фиолетовые кристаллы. Озон растворяется в воде значительно лучше, чем O_2 .

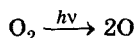
Озон имеет нелинейную молекулу O_3 с sp^2 -гибридизацией орбиталей центрального атома O. Угол между связями составляет 117° , т. е. близок к 120° (рис. 20.2). Электрический дипольный момент этой молекулы приблизительно втрое меньше, чем у H_2O . Центральный атом O несет положительный заряд.

Получение. В лабораторных условиях получение кислорода осуществляют термическим разложением солей, например нитрата натрия или перманганата калия:

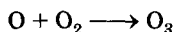


В промышленности кислород получают низкотемпературной ректификацией жидкого воздуха или электролизом водного раствора гидроксида натрия (при этом на аноде выделяется O_2 , а на катоде — H_2).

Озон получают в плазме электрического разряда. В атмосфере озон образуется в результате фотодиссоциации двухатомных молекул O_2 :



и последующего взаимодействия атомов O с молекулой O_2 :



Основная масса озона, сосредоточенная в нижней части стратосферы на высоте между 18 и 35 км, защищает биосферу от губительного для нее ультрафиолетового излучения Солнца.

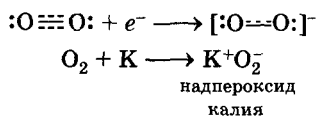
В приземном воздухе сельской местности содержание озона не превышает $0,12 \text{ мг/м}^2$. Его приносят сюда воздушные потоки из стратосферы и из городов. Небольшая часть озона поступает также из недр Земли, где он образуется под влиянием электрических разрядов, высоких температур и давления, а также естественного радиоактивного излучения.

Обычные для природных условий концентрации озона в воздухе стимулируют организмы человека и животных, повышают устойчивость к неблагоприятным воздействиям. Повышенные концентрации O_3 вызывают раздражение верхних дыхательных путей, очень высокие концентрации приводят к опасным поражениям легких.

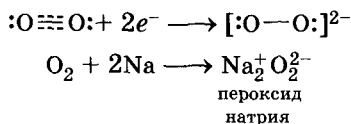
Химические свойства. Химические свойства молекулярного кислорода являются следствиями электронного строения его молекулы. Электронная структура молекулы O_2 позволяет ей принимать один или два электрона на разрыхляющие π^*2p -орбитали и, кроме того, еще два электрона на разрыхляющую σ^*2p_x -орбиталь. Возможность ступенчатого присоединения электронов резко снижает энергии активации процессов окисления и делает кислород сильнейшим окислителем. Молекулярный кислород непосредственно окисляет все элементы, кроме азота, галогенов и благородных газов. Даже такие химически инертные металлы, как золото и платина, реагируют с кислородом: их поверхность покрыта тончайшей пленкой оксидов.

Вследствие ступенчатого заполнения разрыхляющих орбиталей молекулы O_2 существуют три класса оксидов.

При заполнении одной π^*2p -орбитали образуются *надпероксиды* со связью $\text{O}=\text{O}$, имеющей кратность 1,5:

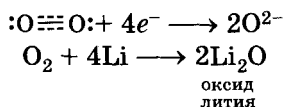


При заполнении обеих π^*2p -орбиталей происходит образование *пероксидов* с одинарной слабой связью $\text{:O}-\text{O:}$:



Наконец, после заполнения двух π^*2p - и σ^*2p -орбиталей последовательно четырьмя электронами связи молекулы O_2 раз-

рываются и образуются оксиды с отрицательными степенями окисления (-2) атомов O:



Легкость, с которой протекают реакции окисления молекулярным кислородом, имеет огромное практическое значение. С одной стороны, свободный кислород атмосферы обеспечивает энергетические потребности земной биосферы и человеческой цивилизации. С другой стороны, кислородное окисление приводит к химической деструкции отмерших организмов и коррозии таких металлических конструкционных материалов, как железо, алюминий и т. п.

Озон еще более сильный окислитель, чем дикислород. Его используют для обеззараживания питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий, для деодорации (устранения неприятного запаха) установок биологической очистки стоков и газообразных выбросов в животноводстве и птицеводстве, для ускорения старения алкогольных напитков в виноделии.

Оксиды s- и p-элементов и их производные. Оксиды и их производные — основания, амфолиты, кислоты и соли кислородсодержащих кислот относятся к наиболее важным соединениям. Исключительное разнообразие оксидов и их производных — следствие того, что связи кислорода различаются степенью ионности, типом гибридизации атома кислорода, кратностью, прочностью. Эти свойства кислородных связей проявляются в структурных характеристиках соединений, их физических и химических свойствах.

Способность атома кислорода присоединять два электрона приводит к существованию солеобразных оксидов электроположительных металлов типа Na_2O и CaO , связи в которых характеризуются высокой степенью ионности, хотя эффективный заряд оксид-иона гораздо меньше приписываемого ему значения -2.

В полимерных оксидах кислород образует ковалентные мостиковые одинарные связи Э—О—Э и проявляет несколько типов гибридизации. Так, sp^3 -гибридизация проявляется в оксиде BeO , где каждый атом Be окружен четырьмя атомами кислорода. Этот же тип гибридизации кислорода проявляется и в H_2O , в ее кристаллической алмазоподобной структуре, во многих других оксидах, во всех кислотах, амфолитах и основаниях с мостиковыми связями Э—О—Н. Часто проявляется кислородом sp -гибридизация и соответствующая ей линейная структура с мостиковым кислородом Э—О—Э. Этот тип гибри-

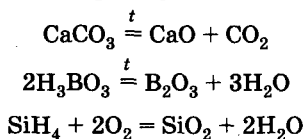
дизации существует в кварце SiO_2 , где угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ равен 180° , в силикатах, GeO_2 и т. п.

В оксидах электроотрицательных элементов, начиная с углерода (CO_2 , N_2O_5 , P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7), образуются двойные связи.

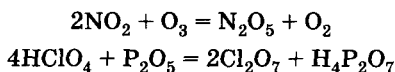
Во многих оксидах и их производных существуют связи с кратностью, промежуточной между одинарной и двойной. Таковы, например, оксоанионы CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и многие другие, в которых π -связи делокализованы и «разделены» между равноценными σ -связями. Разнообразие таких связей у производных оксидов очень велико. Особенно часто они реализуются во многих кислородсодержащих кислотах и их анионах.

Высшие оксиды s- и p-элементов. Это обширный класс соединений, в которых максимальная степень окисления проявляется и стабилизируется благодаря большой электроотрицательности кислорода (табл. 20.3). В высших оксидах степень окисления s- и p-элементов равна номеру группы, к которой они относятся в периодической системе, т. е. числу имеющихся в атомах валентных электронов. Это максимальная из возможных степеней окисления. Исключение составляют фтор, бром и иод, не образующие оксидов, аналогичных Cl_2O_7 , и полоний, у которого не известен оксид, аналогичный SO_3 . Оксиды астата не получены.

От термодинамической устойчивости оксидов зависят способы их получения. Все устойчивые оксиды можно получать синтезом из простых веществ, а многие из них — также термическим разложением соединений или в ходе окислительно-восстановительных реакций. Например:



Невозможны прямые синтезы немногих термодинамически неустойчивых высших оксидов. Их чаще всего получают окислением низших оксидов тех же элементов более сильными окислителями, чем O_2 , или с помощью реакций дегидратации:



По химическим свойствам оксиды чрезвычайно разнообразны. Большая часть высших оксидов не проявляет свойств окислителей и термодинамически устойчива. Вместе с тем многие высшие оксиды электроотрицательных элементов и элементов старших периодов неустойчивы и при нагревании разлагаются

Таблица 20.3. Высшие оксиды s- и p-элементов и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$

Устойчивые оксиды				Оксиды-окислители		
Li ₂ O -595,8	BeO -582	B ₂ O ₃ -1193	CO ₂ -398,4	N ₂ O ₅ +114,1	—	OF ₂ 42,5
Na ₂ O -377,1	MgO -569,6	Al ₂ O ₃ -158,2	SiO ₂ -856,7	P ₄ O ₁₀ -2697	SO ₃ -368,4	Cl ₂ O ₇ + 399
K ₂ O -322,1	CaO -604,2	Ga ₂ O ₃ -998,2	GeO ₂ -521,6	As ₂ O ₅ -782,4	SeO ₃ -94,1	—
Rb ₂ O -288,0	SrO -559,8	In ₂ O ₃ -831,9	SnO ₂ -519,9	Sb ₂ O ₅ -864,7	TeO ₃ > 0	—
Cs ₂ O -274,5	BaO -528,4	Tl ₂ O ₃ -321,4	PbO ₂ -606,2	Bi ₂ O ₅ > 0	—	—
Основные		Амфотерные		Кислотные		

с выделением кислорода. Именно эти оксиды являются сильными окислителями, а их синтез из простых веществ затруднен или невозможен. В табл. 20.3 группы устойчивых оксидов и оксидов-окислителей разделены двойной линией.

При взаимодействии с водой большинство высших оксидов s- и p-элементов превращается в основания, амфотерные соединения и кислородсодержащие кислоты, формулы которых приведены в табл. 20.4. С ростом номера периода происходит относительно медленное ослабление кислотных и нарастание основных свойств. С увеличением номера подгруппы происходит очень быстрое нарастание кислотных и ослабление основных свойств соединений. Окислительные свойства кислот очень близки к свойствам соответствующих им оксидов.

Таблица 20.4. Основания, амфолиты и кислоты, соответствующие высшим оксидам s- и p-элементов

LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃		
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃	GeO ₂ · xH ₂ O	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	HBrO ₄
RbOH	Sr(OH) ₂	In(OH) ₃	SnO ₂ · xH ₂ O	H[Sb(OH) ₆]	H ₆ TeO ₆	H ₅ IO ₆
CsOH	Ba(OH) ₂	—	—	—	—	—
Сильные и слабые основания		Амфолиты		Кислоты		

Таблица 20.5. Оксиды *p*-элементов со степенью окисления, равной $C.O._{max} - 2$, и образуемые ими кислоты и амфолиты

Оксиды и амфолиты	Оксиды и слабые кислоты		
	P_4O_6 $H_2[HPO_3]$	SO_2 H_2SO_3	— $HClO_3$
GeO	As_2O_3	SeO_2	—
$Ge(OH)_2$	H_3AsO_3	H_2SeO_3	$HBrO_3$
SnO	Sb_2O_3	TeO_2	I_2O_5
$Sn(OH)_2$	$Sb(OH)_3$	—	HIO_3
PbO	Bi_2O_3	PoO_2	
$Pb(OH)_2$	$Bi(OH)_3$	H_2PoO_3	

Низшие оксиды *p*-элементов. Низшие оксиды существуют почти у всех *p*-, *d*- и *f*-элементов. В табл. 20.5 приведены только те устойчивые и существующие при обычных условиях оксиды *p*-элементов, у которых степень окисления элементов на две единицы меньше, чем в высших оксидах: $C.O. = C.O._{max} - 2$, а также амфолиты и кислоты, образующиеся при взаимодействии данных оксидов с водой.

Закономерности изменения свойств низших оксидов и соответствующих амфолитов и кислот аналогичны закономерностям, свойственным высшим оксидам и их производным. Основной характер амфолитов в подгруппах возрастает с номером периода, сила кислот уменьшается в том же порядке. У одного и того же элемента низшие оксиды являются менее кислотными, чем высший оксид.

В отличие от высших оксидов низшие оксиды могут проявлять свойства восстановителей. Их сила как восстановителей уменьшается по периодам и группам.

Пероксид водорода. Самый известный из пероксидов — пероксид водорода H_2O_2 . Молекула H_2O_2 имеет

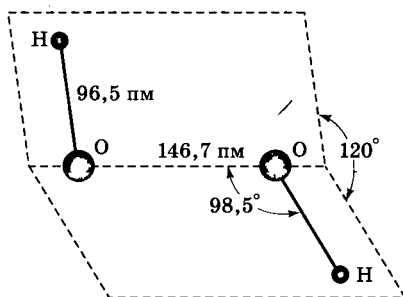
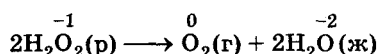


Рис. 20.3. Структура молекулы пероксида водорода

строение, показанное на рис. 20.3. Благодаря тому что связи О—Н расположены в разных плоскостях, она имеет большой электрический дипольный момент. Энергия связи О—О в ней невелика: 214 кДж/моль. Каждый из атомов кислорода имеет две несвязывающие электронные пары.

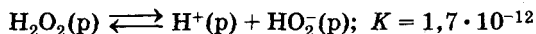
Чистый пероксид водорода — это бесцветная вязкая жидкость с $t_{\text{кип}} = +150\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{\text{пл}} = -0,4\text{ }^\circ\text{C}$. Близость значений температуры кипения и плавления пероксида водорода и воды объясняется тем, что оба этих соединения в жидком состоянии образуют приблизительно одинаковое число водородных связей.

В чистом виде пероксид водорода довольно устойчив. Однако в присутствии катализаторов, при нагревании и освещении он быстро разлагается, иногда — со взрывом. При этом происходит реакция диспропорционирования



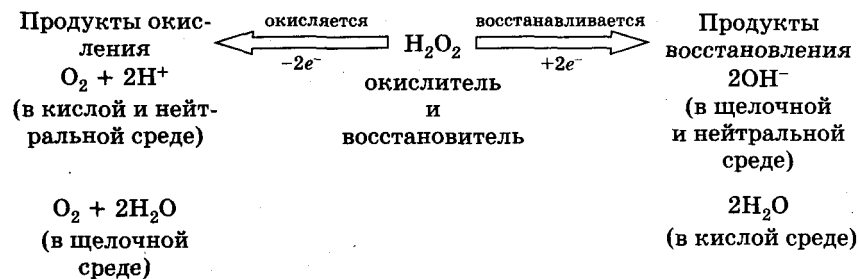
Промышленность выпускает пероксид водорода в виде водных растворов, содержащих от 30 до 90% H_2O_2 ; 30%-й раствор с добавками стабилизаторов известен под техническим названием *пергидроль*.

В водных растворах пероксид водорода диссоциирует как очень слабая кислота с образованием гидропероксид-иона HO_2^- :



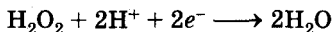
Как соли пероксида водорода можно рассматривать *гидропероксиды* (например, гидропероксид аммония NH_4HO_2) и *пероксиды металлов*.

Кислород в молекуле H_2O_2 имеет промежуточную степень окисления -1 , поэтому пероксид водорода может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства:

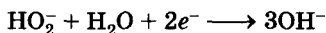


Окислительные свойства присущи пероксиду водорода в большей степени, чем восстановительные. Роль окислителя он

играет при взаимодействии не только с сильными, но даже с умеренными по силе восстановителями. При этом каждая молекула пероксида водорода присоединяет два электрона, и в результате степень окисления кислорода уменьшается до -2 . Продуктами восстановления H_2O_2 в щелочной и нейтральной средах являются гидроксид-ионы. В кислой среде гидроксид-ионы связываются катионами водорода и образуются молекулы воды. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции

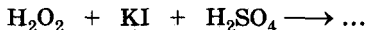


протекающей в кислой среде, равен $+1,77$ В, а для полуреакции

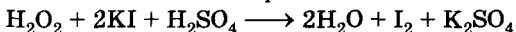
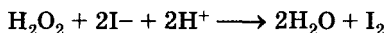
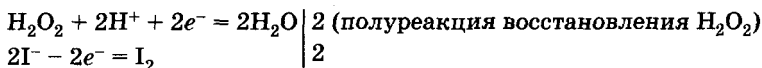


протекающей в щелочной и нейтральной среде, он равен $+0,88$ В. Это означает, что пероксид водорода является более сильным окислителем в кислой среде.

Для примера составим уравнение реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде:

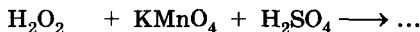


окислитель восстановитель среда

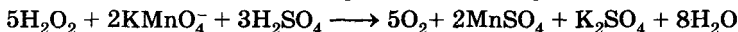
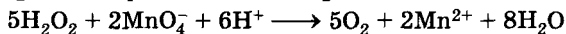
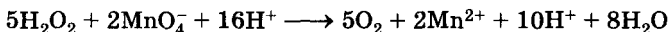
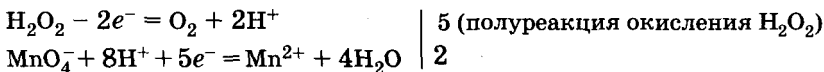


Окислительные свойства H_2O_2 находят широкое применение. Разбавленные водные растворы пероксида водорода применяют как дезинфицирующее средство в медицине и при обезвреживании сточных вод, для отбеливания масел, жиров, тканей, бумаги, меха и кожи.

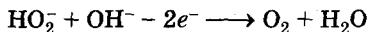
Восстановительные свойства пероксид водорода проявляет только в реакциях с сильными окислителями, например с перманганатом калия, при этом он окисляется до молекулярного кислорода:



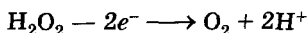
восстановитель окислитель среда



Пероксид водорода более сильный восстановитель в щелочной среде, где осуществляется полуреакция



для которой стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен $-0,076$ В. В кислой среде для полуреакции

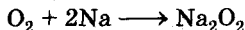


E° выше, чем в щелочной среде, и равен $+0,682$ В.

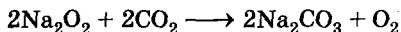
Благодаря наличию у атомов кислорода несвязывающих электронных пар молекула H_2O_2 и пероксид-ион O_2^{2-} могут играть роли лигандов в комплексных соединениях. Пероксид-ион в качестве лиганда называется *пероксо*, например комплексное соединение $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ называется тетрапероксохромат(V) натрия.

Пероксиды металлов. Пероксиды щелочных M_2O_2 и щелочно-земельных металлов MO_2 — это бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой, содержащие пероксид-ионы $[\text{:O—O:}]^{2-}$.

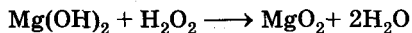
Пероксид натрия получают окислением расплавленного натрия кислородом воздуха:



Его используют для регенерации воздуха (поглощения углекислого газа и обогащения кислородом) в подводных лодках и изолирующих противогазах:



Пероксиды щелочно-земельных металлов и магния получают при взаимодействии их гидроксидов или солей с пероксидом водорода:



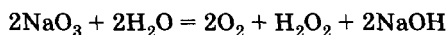
Пероксиды *d*-элементов (цинка и кадмия) имеют желтую окраску, которая объясняется наличием в них примесей надпероксидов.

Пероксокислоты. Кислоты, в которых имеется цепочка из двух атомов кислорода —O—O— (пероксидная группа) объединяют под общим названием пероксокислоты. К ним относится, например, пероксоазотная кислота HNO_4 (H—O—O—NO_2), которая играет важную роль в каталитических стратосферных циклах с участием оксидов азота. Хотя все пероксокислоты неустойчивы, соли некоторых из них стабильны. *Пероксокислоты и их соли — окислители.* Они разлагаются с выделением O_2 .

Надпероксиды (супероксиды). Такие соединения известны только для щелочных металлов, например надпероксид калия KO_2 . Они содержат надпероксид-ион O_2^- , кратность связи в котором равна 1,5: $[\text{O}=\text{O}]^-$. Надпероксиды образуются одновременно с пероксидами при горении наиболее активных щелочных металлов: калия, рубидия и цезия. *Надпероксиды — очень сильные окислители.*

Озониды. Это твердые вещества ярко-красного цвета. Общая формула озонидов MO_3 , где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$. Они содержат озонид-ион O_3^- , имеющий угловую конфигурацию. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ и величина угла OOO зависят от природы катиона, например, для озонида калия KO_3 длина связи 119 пм, угол OOO равен 100° . Получают озониды действием O_3 на гидроксиды или надпероксиды металлов.

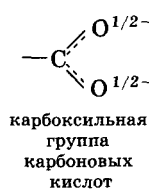
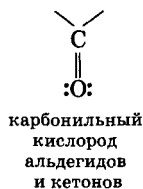
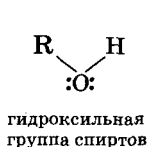
Озониды термически неустойчивы. Они гигроскопичны, при взаимодействии с водой разлагаются:



Озониды — сильные окислители.

Кислород как донорный атом лигандов. Атом кислорода O -донорных лигандов имеет меньший отрицательный эффективный заряд, чем фторид ион F^- и, как правило, две неподеленные электронные пары. Известно большое число неорганических O -донорных лигандов. Примерами могут служить H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Лиганды-оксоанионы CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} могут координироваться катионами и как монодентатные, т. е. одним атомом кислорода, и как бидентатные, т. е. двумя атомами кислорода.

Особое место среди O -донорных лигандов занимает вода. Образуемые ею аквакатионы являются тем «стандартом», с которым сравнивают прочность всех комплексных соединений в водных растворах. Свойства донорного атома присущи также кислороду некоторых групп органических соединений, например:



Число полидентатных органических O -донорных лигандов чрезвычайно велико. К O -донорным лигандам относятся анионы многих карбоновых кислот (оксалат-, тартрат-, цитрат-ионы),

аминокислоты, макроциклические эфиры, углеводы (сахара), белки, нуклеиновые кислоты. Многие из таких длинных цепочечных лигандов, как белки и нуклеиновые кислоты, могут взаимодействовать с несколькими катионами одновременно, образуя многоядерные комплексы. Образование хелатных циклов придает комплексам с полидентатными *O*-донорными лигандами большую прочность (см. табл. 16.8).

20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве

Свойства и роль химических связей кислорода в биомолекулах. Кислород входит в число четырех важнейших биогенных элементов (С, Н, N, O). В сухой биомассе растений содержится в среднем 45% кислорода против 1,5% азота. Это различие свидетельствует о том, что роль кислорода в биохимии растений отличается от роли азота. Помимо функциональной активности и структурообразующей способности, кислород окисляет углеводы и липиды и обеспечивает растворимость биомолекул в воде.

Отличия ролей кислорода и азота в клетке в конечном счете определяются тем, что атом кислорода имеет на своем валентном *p*-подуровне на один электрон больше, чем атом азота. Поэтому кислород образует чаще всего две одинарные, одну двойную, реже полуторные связи. Ниже приведены средние энергии связей биогенных элементов в характерных для биомолекул функциональных группах:

Связь	O—H	O—C	O=C	O=C
<i>E</i> , кДж/моль	463	352	535	724
Связь	N—H	N—C	N=C	N=C
<i>E</i> , кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C=C	C=C
<i>E</i> , кДж/моль	413	348	487	607

Наибольшей прочностью отличаются связи кислорода с водородом и углеродом. Энергии этих связей кислорода равны или превышают энергии аналогичных связей азота и углерода.

В биомолекулах кислород образует функциональные группы, в которых он проявляет sp^3 - или sp^2 -гибридизацию (табл. 20.6). В этих группах кислород всегда имеет значительные отрицательные эффективные заряды и две неподеленные электронные па-

Таблица 20б. Функциональные кислородсодержащие группы биомолекул

<p>Гидро-кислородная группа спиртов и углеводов</p>	<p>Карбоксильная группа кислот с атомом Н и без него</p>	<p>Карбо-нильная группа альдегидов, углеводов</p>	<p>Мостиковые атомы кислорода простых эфиров, углеводов, сложных эфиров, липидов</p>		

ры. Большая электроотрицательность и неподеленные пары придают атомам кислорода способность образовывать водородную связь и связь со свободным протоном, аналогичную третьей связи атома кислорода в катионе оксония H_3O^+ .

Кислороду биомолекул присущи следующие свойства.

- Водород связи $\text{O}-\text{H}$ легко замещается с образованием связей $\text{O}-\text{C}$, $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}$, что приводит к синтезу многих биомолекул. Например, в качестве звена или мостика, связывающего части молекулярных цепей, кислород присутствует в углеводах и липидах, которые имеют или структурообразующие, или энергозапасающие функции.

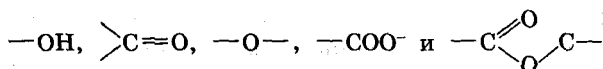
- Карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{COO}^-$ легко отщепляются с образованием молекулы CO_2 , в которой связи $\text{C}=\text{O}$ еще прочнее, чем в карбонильной группе, их энергии составляют 803 кДж/моль. Это отщепление есть та конечная реакция декарбоксилирования, которой заканчивается многоступенчатый процесс окисления углеводов и липидов.

- Наличие у кислорода двух неподеленных электронных пар придает ему способность к образованию водородных связей с молекулами воды, создает значительные электрические дипольные моменты функциональных групп. Другими словами, кислородсодержащие функциональные группы сильно гидратируются. Энергия гидратации этих функциональных групп превышает энергию их водородных связей с водой на 10—15 кДж/моль. Это придает биомолекулам хорошую растворимость в воде, т. е. свойство, обеспечивающее способность биомолекул вступать в биохимические реакции в растворах.

- Так же, как группы $-\text{NH}_2$ и $=\text{NH}$, все кислородсодержащие группы способны присоединять протон с образованием ко-

роткоживущих $-\text{OH}_2^+$ - и $=\text{OH}^+$ -групп, аналогичных катиону оксония H_3O^+ . Эти короткоживущие катионы, как и водородные связи с водой, играют важные роли в механизмах биохимических реакций.

• Полидентатные лиганды, содержащие группы



являются активными *O*-донорными лигандами, способными вступать в реакции координации с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и многими двухзарядными катионами переходных металлов.

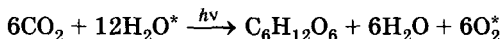
Защитная функция соединений кислорода. В живых организмах происходит восстановление кислорода. В частности, в белых кровяных клетках — лейкоцитах — молекулярный кислород O_2 восстанавливается до надпероксид-ионов O_2^- , пероксида водорода H_2O_2 и гидроксильных радикалов OH^\cdot . Главная функция этих частиц — защита организма от вторгающихся микробов. Кроме того, лейкоциты используют H_2O_2 для окисления хлорид-ионов в хлорноватистую кислоту HOCl , которая также служит средством для уничтожения бактерий. Подобные защитные механизмы действуют не только у млекопитающих, но и у растений, насекомых и простейших организмов. К сожалению, реакционноспособные соединения кислорода и хлора не только убивают проникающие микроорганизмы, но могут наносить ущерб и тканям организма-хозяина, повреждая важные биомолекулы, такие, как липиды, белки и ДНК.

Ресурсы и круговорот кислорода в природе. Содержание кислорода в литосфере, гидросфере и атмосфере чрезвычайно велико (табл. 20.7). Основная масса кислорода сосредоточена в литосфере в виде силикатов, алюмосиликатов и оксидов, но литосфера практически не участвует в быстром круговороте кислорода, который захватывает биосферу, атмосферу и гидросферу.

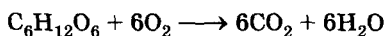
Таблица 20.7. Земные ресурсы кислорода

Среда	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера	Силикаты, алюмосиликаты, оксиды	10^{19}
Гидросфера	Вода H_2O	$1,5 \cdot 10^{18}$
Атмосфера	Молекулярный кислород O_2	$1,2 \cdot 10^{15}$
Биосфера	Вода, белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды	10^{12}

Основные химические реакции обмена кислорода — это реакции фотосинтеза и дыхания. В реакции фотосинтеза

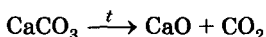


половина кислорода из атмосферного углекислого газа переходит в биомассу, а половина — во вновь образующуюся воду. Кислород же воды, помеченной звездочкой и взаимодействующей с CO_2 , полностью переходит в O_2 атмосферы. Таким образом, реакция фотосинтеза обеспечивает интенсивный перенос кислорода из гидросферы в атмосферу и из атмосферы в биосферу. Обратные фотосинтезу реакции дыхания, окислительной деструкции отмерших организмов и горения перемешивают кислород биосферы и атмосферы и переносят этот перемешанный кислород в атмосферу и гидросферу:



Интенсивность круговорота кислорода велика по отношению к его содержанию в биосфере. Полный обмен кислорода биомассы Земли происходит ориентировочно за 20—30 лет. Но по отношению к атмосфере интенсивность этого обмена невелика, так как содержание кислорода в ней на три порядка выше, чем в биосфере.

Часть кислорода, связанного сначала в CO_2 , а затем в CaCO_3 раковин моллюсков, захоранивается во вновь образующихся карбонатах литосферы. Этот кислород возвращается в атмосферу также в виде CO_2 в результате термического разложения карбонатов:

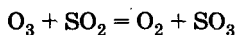
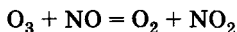


Эта реакция происходит в зонах вулканической деятельности и очень медленно обновляет углекислый газ атмосферы.

Экологические аспекты химии кислорода. Эти аспекты присущи в первую очередь атмосфере как глобальному резервуару, из которого черпают кислород для дыхания почти все живые организмы. Главный аспект — загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности. Второй аспект — угроза нормальному содержанию озона на границе тропосферы и стратосферы.

Электронная и тепловая энергетика в значительной степени основана на сжигании каменного угля, нефти и т. п. в атмосферном кислороде. Это до настоящего времени не уменьшало содержания кислорода в воздухе, так как масштаб круговорота кислорода и его атмосферные ресурсы слишком велики. Дей-

ствительно, даже полное сжигание каменного угля и всех других каустобиолитов может изменить содержание кислорода в атмосфере не более чем на сотые доли процента. Однако есть опасности другого рода. Массовое уничтожение лесов и опустынивание уменьшают поступление кислорода в атмосферу из-за гибели наземной биомассы. Одновременно сильно возрастает техногенная загрязненность атмосферы. Выбросы углеводов, CO, SO₂, NO и аэрозолей вовлекают атмосферный кислород в реакции и вызывают образование устойчивых смогов вблизи промышленных и городских центров. Атмосфера становится средой, переносящей загрязнение, а уменьшение наземной растительности замедляет естественные процессы очищения воздуха. Кроме того, озоновый слой, играющий роль атмосферного щита, спасающего земную поверхность от губительного ультрафиолетового излучения, подвергается химическим антропогенным воздействиям, причем в несравнимо большей степени, чем молекулярный кислород. Тонкому озоновому слою, лежащему на высоте 18—35 км, угрожают многие химические вещества, попадающие в атмосферу в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека. Атмосферный озон взаимодействует с газообразными загрязнителями, попадающими с вертикальными потоками тропосферы к нижней границе озонового слоя:



Кроме того, озон реагирует с разнообразными продуктами фотолиза хлор- и фторсодержащих углеводородов (фреонов) и самими углеводородами. Результатом этих процессов являются заметные колебания концентраций O₃ с тенденцией к опасному снижению.

20.4. Сера

Элементное состояние. Для серы характерно образование циклических молекул. Энергия связи S—S меняется в зависимости от числа атомов *n* серы в цикле:

<i>n</i>	4	5	6	7	8	9	10	11
Энергия связи, кДж/моль	207,9	238,2	257,3	255,9	262,0	259,5	256,7	259

Наибольшей устойчивостью обладает молекула S_8 , имеющая конфигурацию короны (рис. 20.4). Из таких молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса, построены две аллотропные кристаллические модификации: устойчивая при обычных условиях лимонно-желтая ромбическая α -S и медово-желтая моноклинная β -S, в которую переходит α -S при $95,39^\circ\text{C}$. Известны также другие аллотропные модификации серы, отличающиеся от α -S и β -S либо конфигурацией цикла S_8 , либо числом атомов серы (от 6 до 20) в цикле, либо наличием в структуре не циклов, а цепей из атомов серы. В результате длительного выдерживания при температурах от 20 до 95°C все формы серы переходят в α -S, а при более высоких температурах от 96 до 110°C — в β -S.

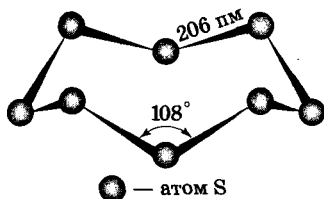


Рис. 20.4. Структура молекулы S_8

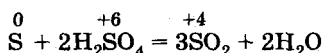
Моноклинная сера плавится при $119,3^\circ\text{C}$. Расплавленная сера состоит главным образом из циклических молекул S_8 и представляет собой подвижную желтую жидкость. При нагревании расплава до температур выше 160°C циклы S_8 размыкаются, образуя длинные многоатомные цепи, расплав постепенно теряет текучесть и меняет цвет: из желтого становится темно-коричневым. При температурах выше 187°C цепи разрываются и укорачиваются, вязкость расплавленной серы уменьшается. Если расплав с температурой 190°C вылить в холодную воду, то получится *пластическая сера*.

Сера кипит при 445°C , пары содержат молекулы S_8 , S_6 , S_7 и в незначительных количествах S_2 . Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду более крупных молекул и при температурах выше 730°C преобладают молекулы S_2 . Распад молекул серы на атомы происходит при температурах выше 1500°C .

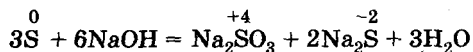
Сера не растворяется в воде. Наилучший растворитель серы — сероуглерод CS_2 .

Химические свойства. Энергии связей серы с электроотрицательными элементами, водородом, а также многими металлами выше, чем энергии одинарных связей S—S в циклических молекулах и энергия двойной связи в молекуле S_2 , которая равна 426 кДж/моль. Благодаря этому сера — *химически очень активный элемент*. Она непосредственно взаимодействует почти со всеми элементами, за исключением азота, иода, благородных газов, платины и золота.

Концентрированная азотная кислота окисляет серу до H_2SO_4 . При взаимодействии расплавленной серы с концентрированной серной кислотой происходит реакция компрорпорционирования:



Мелкодисперсная сера диспропорционирует при нагревании с растворами щелочей:



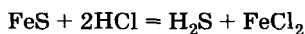
Бинарные соединения. Наиболее устойчивы бинарные соединения серы с элементами второго и третьего периодов (табл. 20.8). Все они, кроме нитрида серы, могут быть получены путем синтеза из простых веществ. Нитрид серы N_4S_4 взрывоопасен, SCl_4 существует только при $t < 0^\circ C$. Соединения серы с электроположительными металлами солеобразны, соединения с большинством p -элементов — ковалентные молекулы; только сульфиды кремния и бора — полимерные соединения.

Сульфиды водорода. Молекула сероводорода H_2S является лишь дальним аналогом молекулы H_2O . В отличие от H_2O , где орбитали атома кислорода имеют sp^3 -гибридизацию и валентный угол НОН близок к тетраэдрическому, в молекуле сероводорода валентный угол HSH близок к прямому (92°) (см. рис. 11.8). Валентные электроны атома серы гибридизации практически не подвергаются. Сероводород — бесцветное газообразное вещество с характерным запахом тухлых яиц. В жидком и твердом состояниях он в отличие от воды не образует межмолекулярных водородных связей и потому его температуры кипения ($-60^\circ C$) и плавления ($-86^\circ C$) довольно низки.

Таблица 20.8. Бинарные соединения серы и их значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль)

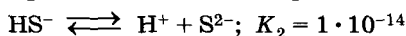
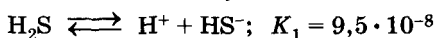
						$H_2S(g)$ -33,8
$Li_2S(k)$ -439,1	$BeS(k)$ -232,9	$B_2S_3(k)$ -238	$CS_2(ж)$ +64,4	$N_4S_4(k)$ > +400	$SO_2(k)$ -368,4	$SF_6(g)$ -1103,2
$Na_2S(k)$ -354,8	$MgS(k)$ -340,6	$Al_2S_3(k)$ -492,6	$SiS_2(k)$ -309,9	$P_4S_{10}(k)$ -334	$S_8(g)$ -49,7	$SCl_4(ж)$ -56,1 ($\Delta H_{f, 298}^\circ$)
Солеобразные сульфиды			Ковалентные, преимущественно молекулярные, соединения серы			

В лаборатории сероводород получают действием кислот на сульфид железа(II):

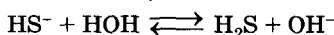
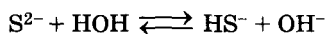


В промышленности его получают как побочный продукт при очистке нефти, природного и коксового газа. В природе сероводород содержится в нефти, природном газе, воде минеральных источников. Он выделяется при извержениях вулканов и разложении белковых веществ.

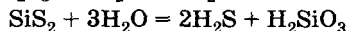
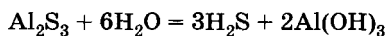
Сероводород хорошо растворим в воде (2,4 л газообразного H_2S в 1 л H_2O). *Водный раствор сероводорода — слабая двухосновная сероводородная кислота:*



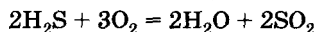
Сероводородная кислота образует два ряда солей: *сульфиды*, например сульфид натрия Na_2S , и *гидросульфиды*, например гидросульфид натрия NaHS . Соли сероводородной кислоты в водных растворах подвергаются сильному гидролизу по аниону и имеют щелочную реакцию:



Реакции гидролиза сульфидов аммония, бериллия, а также бора, алюминия и некоторых других *p*-элементов протекают практически до конца:

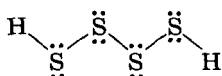


Сероводород — сильный восстановитель. В водных растворах H_2S и его соли медленно окисляются кислородом воздуха до элементной серы. На воздухе он горит с образованием SO_2 :



Сероводород токсичен.

Достаточно высокой прочностью связей S—S объясняется существование полисульфидов водорода — *сульфанов* H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 и т. п., а также их солей — *полисульфидов*. Молекулы сульфанов и полисульфид-ионы имеют цепочечное строение:

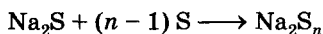


Степень окисления серы в полисульфанах и полисульфидах тем ближе к нулю, чем больше число атомов серы в цепи.

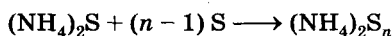
Сульфаны — желтые, вязкие, маслообразные жидкости с резким запахом. В водных растворах они проявляют свойства более сильных кислот, чем H_2S ($K_1 \approx 10^{-4}$).

Полисульфиды химически менее устойчивы, чем простые сульфиды. При нагревании они разлагаются с выделением серы и простых сульфидов.

Полисульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов синтезируют сплавлением их сульфидов с серой:

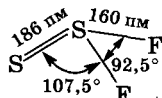


Полисульфиды аммония получают растворением серы в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, насыщенном NH_3 :

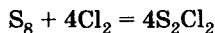


Полисульфиды щелочных металлов, аммония, кальция и бария используют как пестициды с широким диапазоном действия.

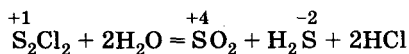
Галогениды. Известны галогениды, в которых сера проявляет степени окисления +1, +2, +4, +5 и +6. Степень окисления +1 сера проявляет в дигалогенидах дисеры S_2G_2 , где $\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Дифторид дисеры S_2F_2 существует в виде двух изомеров: $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$ и $\text{S}-\text{SF}_2$. Последний имеет пирамидальную форму:



Изомер $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$, а также дихлорид дисеры S_2Cl_2 и дибромид дисеры S_2Br_2 имеют структуры типа пероксида водорода H_2O_2 (см. рис. 20.3). S_2Cl_2 и S_2Br_2 получают при взаимодействии серы с соответствующим галогеном при повышенных температурах, например:



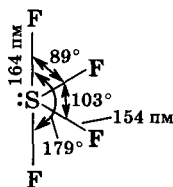
При нагревании оба соединения разлагаются с выделением серы и соответствующего галогена. При взаимодействии с водой они подвергаются гидролизу:



S_2Cl_2 и S_2Br_2 — первые члены рядов *дихлорсульфанов* S_nCl_2 и *малоустойчивых дибромсульфанов* S_nBr_2 .

Дихлорид серы SCl_2 , в котором степень окисления серы равна +2, имеет угловые молекулы, $\angle \text{ClSCl} = 100^\circ$. Это вещество образуется при взаимодействии хлора с S_2Cl_2 .

Степень окисления +4 сера имеет в **тетрафториде** SF_4 и **тетрахлориде** SCl_4 . Молекула SF_4 имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды, электронные орбитали атома серы находятся в состоянии sp^3d -гибридизации, одна из гибридных орбиталей, находящихся в экваториальной плоскости, занята несвязывающей электронной парой:



Тetraфторид серы при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется до SOF_4 , в присутствии катализатора взаимодействует с F_2 с образованием SF_6 . Тетрахлорид серы при температурах ниже $-30\text{ }^\circ\text{C}$ представляет собой твердое вещество, состоящее из катионов SCl_3^+ и хлорид-ионов Cl^- . При $-30\text{ }^\circ\text{C}$ он плавится и превращается в жидкость, являющуюся смесью SCl_2 и Cl_2 .

Степень окисления +5 сера проявляет в **декафториде дисеры** S_2F_{10} . Молекула этого вещества состоит из двух групп SF_5 , соединенных непрочной связью S—S, длина которой равна 221 пм, $\angle FSF = 90^\circ$. При нагревании S_2F_{10} разлагается на SF_4 и SF_6 .

Гексафторид серы SF_6 — устойчивый при нагревании, нерастворимый в воде бесцветный газ. Молекула этого вещества имеет форму правильного октаэдра с sp^3d^2 -гибридизацией электронных орбиталей атома серы. Степень окисления серы +6. SF_6 очень устойчив к химическим воздействиям.

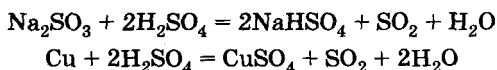
Все галогениды серы токсичны.

Оксиды. Сера образует несколько оксидов. Устойчивы только диоксид SO_2 и триоксид SO_3 серы. Оксиды серы токсичны.

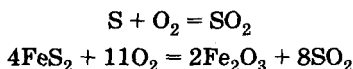
Диоксид серы [оксид серы(IV), сернистый газ] SO_2 — бесцветный газ с характерным острым и удушливым запахом жженной серы, $t_{\text{кип}} = -11\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -75\text{ }^\circ\text{C}$. Молекула SO_2 имеет угловую форму с sp^2 -гибридизацией орбиталей атома серы:



В лаборатории диоксид серы получают действием концентрированной серной кислоты на сульфит натрия или металлическую медь:

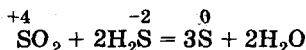


В промышленности SO_2 служит полупродуктом в производстве серной кислоты. Его получают сжиганием серы или обжигом пирита:

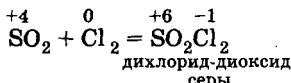


Диоксид серы — кислотный оксид. Он хорошо растворим в воде и его водный раствор — сернистая кислота — проявляет кислотные свойства.

Диоксид серы проявляет свойства окислителя и восстановителя, потому что он содержит серу в промежуточной степени окисления +4. При взаимодействии с сильными восстановителями, например с сероводородом, он играет роль окислителя:



Реагируя с сильными окислителями, SO_2 является восстановителем:



Диоксид серы применяют как дезинфицирующее средство и для консервирования плодоовощной продукции.

Триоксид серы [оксид серы(VI)] SO_3 — бесцветная жидкость. Молекула триоксида серы SO_3 имеет форму плоского треугольника с sp^2 -гибридизацией атома серы. Она не обладает электрическим дипольным моментом.

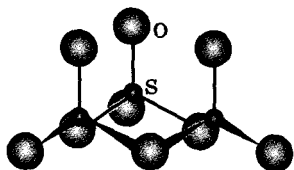
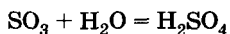


Рис. 20.5. Циклическая молекула S_3O_9 в ромбической модификации триоксида серы

При температуре ниже 17°C триоксид серы образует прозрачные кристаллы, построенные из циклических тримеров S_3O_9 (рис. 20.5). В присутствии следов влаги циклы размыкаются и происходит полимеризация SO_3 . Вначале образуются шелковистые кристаллы со структурой типа асбеста, состоящие из бесконечных цепочечных молекул (рис. 20.6), в которых структурными единицами являются тетраэдрические

группы SO_4 . Эта структурная единица подобна кремнекислородной и фосфатной тетраэдрическим группам, электронные орбитали атома серы в ней находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. При дальнейшей полимеризации цепи объединяются в плоские сетки и объемные структуры.

Триоксид серы — кислотный оксид. Он энергично взаимодействует с водой с образованием *серной кислоты* и выделением большого количества теплоты:



SO_3 реагирует также с основными оксидами, основаниями и солями с образованием *сульфатов*.

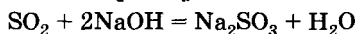
Триоксид серы — сильный окислитель. Он содержит серу в высшей степени окисления +6, при нагревании окисляет фосфор, углерод, органические вещества.

Кислородсодержащие кислоты серы и их соли. Сера образует большое число разнообразных по строению и свойствам кислородсодержащих кислот. Некоторые из них неизвестны в свободном состоянии, однако соответствующие им соли играют большую роль в природе и промышленности. В молекулах ряда кислородсодержащих кислот серы присутствуют связи S—S.

Сернистая кислота, сульфиты. Водный раствор диоксида серы проявляет свойства слабой двухосновной кислоты: $K_1 = 1,54 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1,02 \cdot 10^{-7}$. Однако обнаружить молекулы сернистой кислоты H_2SO_3 и выделить ее из раствора не удастся.

Существует два ряда солей, соответствующих сернистой кислоте: *сульфиты*, например сульфит натрия Na_2SO_3 , и *гидросульфиты*, например гидросульфит калия KHSO_3 .

Сульфиты — кристаллические вещества, содержащие сульфит-ионы SO_3^{2-} , которые имеют форму пирамиды. Сульфиты получают при пропускании SO_2 через растворы карбонатов или гидроксидов металлов, например:



В воде хорошо растворимы сульфиты щелочных металлов и аммония. Сульфиты щелочно-земельных металлов в воде практически не растворяются. Некоторые сульфиты образуют кристаллогидраты.

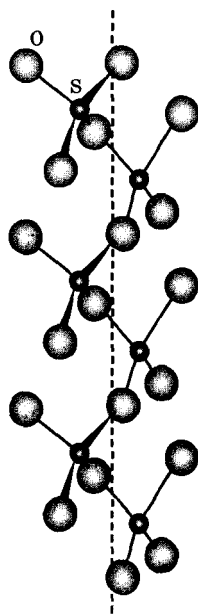
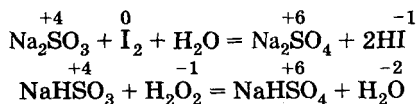
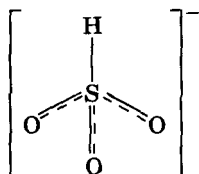


Рис. 20.6. Бесконечная цепочечная молекула триоксида серы

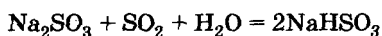
Сульфиты — довольно сильные восстановители. Реагируя с галогенами или пероксидом водорода, они окисляются до сульфатов:



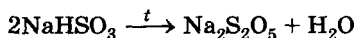
Большинство гидросульфитов известно только в водных растворах. В виде кристаллов выделяются только гидросульфиты калия, рубидия, цезия и аммония, в которых гидросульфит-ион имеет форму искаженного тетраэдра со связью S—H:



Гидросульфиты получают при пропускании SO_2 через растворы сульфитов, например:



При нагревании кристаллических гидросульфитов образуются **пиросульфиты** (метабисульфиты):



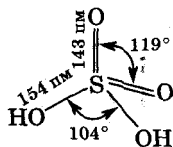
Пиросульфит-ион имеет несимметричную структуру $\text{O}_2\text{S}—\text{SO}_3^{2-}$.

Гидросульфит и пиросульфит натрия используют для консервирования зерна, зеленых кормов, промышленных кормовых отходов. Сульфит и гидросульфит кальция применяют как дезинфицирующие средства в сахарной промышленности и виноделии.

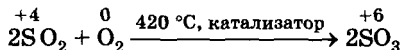
Серная кислота. Сульфаты. Безводная серная кислота H_2SO_4 представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость с высокой плотностью ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления $10,31 \text{ }^\circ\text{C}$.

Серная кислота смешивается с водой и триоксидом серы в любых соотношениях. Раствор SO_3 в серной кислоте называют **олеумом**.

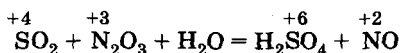
Молекула H_2SO_4 имеет форму искаженного тетраэдра:



Процесс получения серной кислоты в промышленности состоит из трех стадий: 1) получение SO_2 ; 2) окисление SO_2 до SO_3 ; 3) поглощение SO_3 водным раствором серной кислоты. Уравнения реакций, осуществляемых на первой стадии, приведены в разделе, посвященном SO_2 . Для окисления SO_2 применяют два метода: *контактный* с использованием твердых ванадиевых катализаторов:

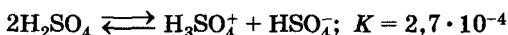


и *нитрозный*, который заключается в обработке диоксида серы так называемой нитрозой — серной кислотой, в которой растворены оксиды азота:



Серная кислота, полученная нитрозным способом, дешевле, но качество ее ниже: меньше концентрация и больше содержание примесей. Массовая доля H_2SO_4 в технических сортах серной кислоты составляет: нитрозная 75%, контактная 92,5—98,0%, аккумуляторная 92—94%. Промышленность выпускает также олеум.

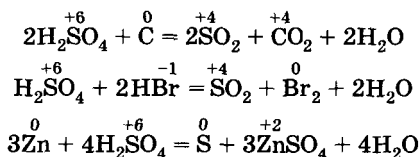
В безводной серной кислоте устанавливается равновесие:



В водных растворах серной кислоты первый катион водорода отщепляется по механизму сильных электролитов, второй — по механизму слабых электролитов, но и вторая ступень диссоциации серной кислоты имеет довольно большую константу диссоциации:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. Действуя как окислитель, H_2SO_4 чаще всего восстанавливается до SO_2 , и только сильными восстановителями — до элементной серы:

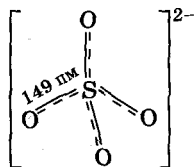


Концентрированная серная кислота — сильное водоотнимающее средство. Поглощая воду, она образует несколько гидратов, самый прочный из которых — моногидрат $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, находящимися в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3) выше водорода, с выделением H_2 . Реакции с изменением степени окисления серы для разбавленной H_2SO_4 нехарактерны.

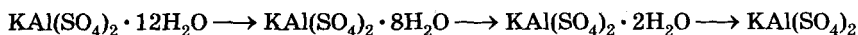
Будучи двухосновной, серная кислота образует два ряда солей: *сульфаты*, например сульфат натрия Na_2SO_4 , и *гидросульфаты*, например гидросульфат натрия $NaHSO_4$.

Сульфаты — кристаллические вещества, в большинстве своем хорошо растворимые в воде. Малорастворимы $CaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, практически нерастворимы $BaSO_4$ и $RaSO_4$. Сульфат-ион — правильный тетраэдр:



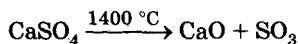
Сульфаты получают главным образом при взаимодействии серной кислоты с металлами, их оксидами и гидроксидами. Многие сульфаты образуют кристаллогидраты, которые являются их наиболее распространенными и употребительными соединениями. Таковы, например, кристаллогидраты некоторых тяжелых металлов, известные под названием *купоросы*: медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, никелевый купорос $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Кристаллогидраты двойных сульфатов $M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$, а $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$, называют *квасцами*. Известно несколько десятков различных квасцов. В кристаллических структурах всех квасцов катионы M^+ и M^{3+} окружены гидратными оболочками, содержащими по 6 молекул воды. Растворы квасцов имеют кислую реакцию в результате гидролиза по катиону. При нагревании квасцы вначале плавятся в кристаллизационной воде, а затем теряют ее в несколько стадий, например, дегидратация алюмокалиевых квасцов происходит по следующей схеме:

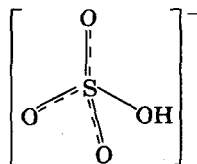


В результате полной дегидратации получают «жженные» квасцы.

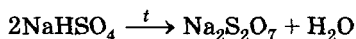
При нагревании до высоких температур сульфаты разлагаются:



Хорошо растворимые в воде гидросульфаты щелочных металлов можно получить в твердом состоянии. Гидросульфаты щелочно-земельных и некоторых других металлов существуют только в растворах. Гидросульфат-ион имеет форму искаженно-го тетраэдра:



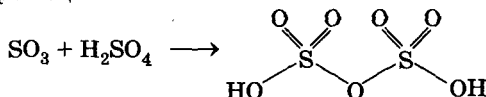
Гидросульфаты получают при взаимодействии сульфатов с серной кислотой. При нагревании эти соли разлагаются с образованием пиросульфатов:



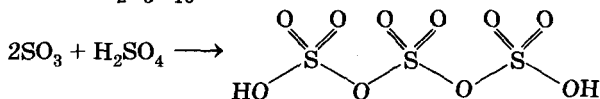
Известны также основные сульфаты (гидрокосульфаты), содержащие сульфат- и гидроксид-ионы, например гидрокосульфат кобальта $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4$. Многие основные сульфаты малорастворимы.

Сульфаты широко распространены в природе. Они образуют минералы и входят в состав природных вод.

Полисерные кислоты, полисульфаты. При растворении SO_3 в безводной серной кислоте образуется олеум, представляющий собой жидкую, маслообразную смесь полисерных кислот, аналогичных по строению полифосфорным кислотам. Соли полисерных кислот — полисульфаты. Молекулы полисерных кислот и анионы их солей представляют собой цепи, построенные из тетраэдров SO_4 , каждый из которых имеет по одному общему атому кислорода с соседним тетраэдром. Простейшая из полисерных кислот — **пироксерная кислота** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — образуется в результате реакции:



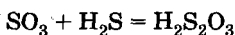
Следующая в гомологическом ряду полисерных кислот — **трисерная кислота** $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$:



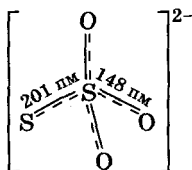
Полисерные кислоты энергично взаимодействуют с водой с образованием серной кислоты:



Тиосерная кислота, тиосульфаты. Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ неустойчива при обычных условиях, ее можно получить в эфирном растворе при -78°C :

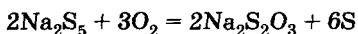


Соли тиосерной кислоты — *тиосульфаты* — кристаллические вещества, содержащие тиосульфат-ион, который имеет форму искаженного тетраэдра:

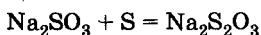


В состав тиосульфат-иона входят два атома серы, каждый из которых имеет свою, отличную от другого, степень окисления. Степень окисления центрального атома серы равна +6, а второй атом серы, соединенный с центральным связью --- , проявляет степень окисления -2 . Длина связи S---S существенно превышает длину связи S---O , что свидетельствует о ее меньшей прочности.

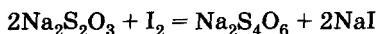
Тиосульфаты получают, например, при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



или при кипячении тонко измельченной серы в растворе сульфита натрия:

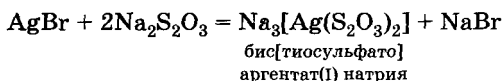


Тиосульфаты — восстановители благодаря наличию в их анионах серы в степени окисления -2 и малой прочности связи S---S . Стехиометрически протекающая реакция окисления тиосульфата натрия элементарным иодом до тетрагидратата натрия находит применение в аналитической химии:



Тиосульфаты щелочных металлов, аммония, магния, кальция и стронция хорошо растворимы в воде. При выделении из водных растворов многие из них образуют кристаллогидраты. Например, важнейший из тиосульфатов — тиосульфат натрия кристаллизуется в виде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

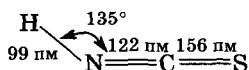
Тиосульфат-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях. Реакция растворения бромидов серебра используется в фотографии:



Тиосульфат кальция CaS_2O_3 в смеси с полисульфидами кальция (известково-серный отвар) используют как фунгицид. Тиосульфат магния $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — лекарственное средство.

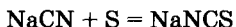
Полиотионовые кислоты, политионаты. Политионовые кислоты имеют общую формулу $\text{HO}_3\text{S}-\text{S}_n-\text{SO}_3\text{H}$, где $n \geq 1$. Они неустойчивы, однако их соли с щелочными и щелочно-земельными металлами очень устойчивы в растворе. Молекулы политионовых кислот и политионат-ионы содержат в своей структуре цепи из атомов серы.

Тиоциановая кислота, тиоцианаты. Тиоциановая кислота HNCS — желтоватая жидкость ($t_{\text{пл}} = -110^\circ\text{C}$). Молекулы HNCS имеют угловую форму:



Соли тиоциановой кислоты — тиоцианаты (устаревшее название — роданиды) — кристаллические вещества. Наибольшее значение имеют тиоцианаты натрия, калия и аммония: NaNCS , KNCS , NH_4NCS .

Тиоцианаты можно получить, например, при сплавлении цианидов с серой:



Тиоцианат-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях. Донорными атомами при этом могут служить как атом азота (в этом случае лиганд называют изотиоцианато), так и атом серы. Например, в тетраэдрическом тетракис(изотиоцианато)кобальтат(II)-ионе $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ донорными являются атомы азота, а в плоском четырехугольном тетракис(тиоцианато)платинат(II)-ионе $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ донорные атомы — атомы серы.

Тиоциановая кислота содержится в корнях растений. Тиоцианаты обнаружены в крови, слюне и желудочном соке животных и человека. Токсичность тиоцианатов невелика.

20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве

Роль серы в биомолекулах. Среднее содержание серы в сухой массе растений (0,05%) немногим меньше содержания фосфора (0,07%). Таким образом, сера — один из важных биоген-

ных элементов. Однако биохимическое значение серы изучено меньше, чем фосфора.

Дисульфидные мостиковые связи —S—S— создают третичную структуру белков. Третичная структура — это функционально необходимое взаимное расположение в пространстве элементов вторичной структуры белков — спиралей и слоев, образованных полипептидными цепями. Дисульфидные мостики образуются из сульфгидрильных групп —S—H серосодержащей аминокислоты — цистеина.

Очень важной является группа серосодержащих белков, которые называют *ферредоксинами* или *железосеропротеинами*. Эти белки участвуют в широком круге биохимических процессов, включая перенос электронов при фотосинтезе, а также фиксацию азота при участии важнейшего фермента этого процесса — нитрогеназы. Атом серы проявляет донорные свойства и образует прочные связи с атомами *d*-металлов. В ферредоксинах и нитрогеназе важная роль переносчиков электронов принадлежит сульфидам железа и молибдена. Эти сложные сульфиды имеют в качестве структурной единицы тетраэдрические кластеры, изображенные на рис. 20.7. Каждый атом железа связан с тремя атомами серы и одной молекулой аминокислоты цистеина. Четыре молекулы цистеина вместе с кластером Fe_4S_4 входят в белок ферредоксин.

Способность железа легко переходить из степени окисления +3 в степень +2, а серы менять свою степень окисления от -2 до -1 и создает свойство подобных комплексов участвовать в переносе электронов.

Применение соединений серы в сельском хозяйстве.

Для устранения избыточной щелочности солонцовых и солонцеватых почв проводят гипсование — внесение гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (см. гл. 16).

Катионы предпочтительно вносить в почву в виде сульфатов, потому что сера — биогенный элемент, который может быть использован растением. Так, в мировом производстве азотных удобрений сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ составляет около 25%. Меньше производят сульфата калия K_2SO_4 . Многие микроудобрения, например

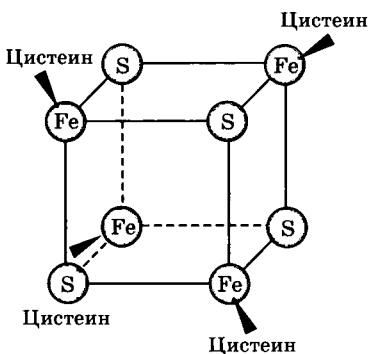


Рис. 20.7. Схема кластера Fe_4S_4 ферредоксина

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, вносят в почву в виде сульфатных добавок к фосфорным или азотным макроудобрениям.

Сульфаты меди и железа, медный и железный купоросы — ценные неорганические ядохимикаты, являющиеся средствами борьбы с возбудителями грибковых заболеваний. Бордоская жидкость — производное CuSO_4 . Так называемый серный цвет — коллоиднодисперсную серу — также часто используют как фунгицид. В тех же целях осуществляют окуривание складов SO_2 , убивающим болезнетворные микроорганизмы и насекомых. Однако важнейшим для сельского хозяйства серосодержащим соединением является все же серная кислота, которая в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

Круговорот и экологические аспекты химии серы. Сера относится к числу элементов с довольно интенсивным естественным круговоротом. Это объясняется значительной растворимостью сульфатов, их способностью уходить с атмосферными осадками и грунтовыми водами в океан и возвращаться на сушу в виде аэрозолей. Аэрозоли образуются во время штормов из морской пены и переносятся на расстояния в тысячи километров ветрами. Заметный вклад в круговорот серы вносят вулканы, выделяющие SO_2 . Очень значительно поступление сероводорода, выделяемого серовосстанавливающими бактериями суши и морей. Эти бактерии восстанавливают сульфаты и выбрасывают в атмосферу $\sim 10^8$ т серы в год.

Естественный круговорот серы сильно деформирован промышленной деятельностью человека. Антропогенные выбросы оксидов серы в атмосферу превышают 200 млн т в год, что превосходит мировое производство H_2SO_4 . Главный загрязнитель атмосферы — тепловые электростанции, сжигающие топливо со значительными примесями серы, а не сернокислотные заводы.

Атмосферные потоки переносят диоксид серы на расстояния в тысячи километров, SO_2 окисляется кислородом воздуха до SO_3 , который образует с водой серную кислоту. Поэтому даже вдали от зон промышленного развития могут выпадать кислотные дожди с $\text{pH} \approx 3,5-4,5$, приводящие к сильному закислению почв.

Сернистый газ опасен не только закислением почв. Он чрезвычайно токсичен для растений, так как в световую фазу фотосинтеза конкурирует с CO_2 . Предельно допустимое содержание SO_2 в воздухе составляет $10^{-5}\%$ (по объему). Растения гибнут, если содержание этого газа составляет в воздухе $10^{-4}\%$ (по объему).

20.6. Селен, теллур и полоний

Элементное состояние. Селен образует несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивая из них — серый, «металлический» селен, структура которого состоит из параллельных спиральных цепей. Три красные кристаллические модификации селена построены из циклических молекул Se_8 , они отличаются друг от друга только способом упаковки молекул. Стекловидный черный, аморфный красный и жидкий селен состоят из цепочечных молекул.

Теллур при атмосферном давлении существует в виде серебристо-серой «металлической» модификации, имеющей ту же структуру, что и «металлический» селен.

Полоний — мягкий серебристо-белый радиоактивный металл.

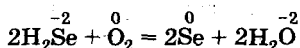
Получение. Селен и теллур извлекают из отходов (шламов), которые образуются при производстве серной кислоты и при электрохимической очистке (рафинировании) меди. Наиболее долгоживущие изотопы полония в небольших количествах получают в результате ядерных реакций или выделяют из отходов переработки урановых руд.

Химические свойства. Селен, теллур и полоний проявляют довольно высокую химическую активность. При нагревании они взаимодействуют с водородом с образованием селеноводорода H_2Se , теллуrowодорода H_2Te и гидрида полония H_2Po . Реакции с фтором, хлором и бромом происходят при комнатной температуре. Теллур реагирует с иодом при нагревании, а селен не реагирует вообще. Все три элемента окисляются при нагревании до диоксидов. Со многими металлами селен, теллур и полоний образуют *селениды, теллуриды и полониды*.

Разбавленные хлороводородная и серная кислоты не действуют на селен и теллур. Концентрированная серная кислота окисляет селен и теллур с образованием циклических катионов Se_8^{2+} и Te_4^{2+} . Азотная кислота окисляет селен до селенистой кислоты H_2SeO_3 , а теллур — до теллуристой кислоты H_2TeO_3 . Полоний взаимодействует с растворами кислот с образованием катиона Po^{2+} . Селен и теллур реагируют с водой (при нагревании) и с концентрированными растворами сильных оснований.

Бинарные соединения. Селен и теллур образуют с водородом селеноводород H_2Se и теллуrowодород H_2Te . Это газы с неприятным запахом. Они мало растворимы в воде. *Водные растворы H_2Se и H_2Te представляют собой слабые двухосновные*

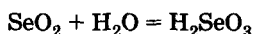
кислоты: селеноводородную и теллуrowодородную. Их соли — селениды и теллуриды. *Селеноводород* и *теллуrowодород* — *сильные восстановители*. Во влажном воздухе они окисляются с образованием элементарных селена и теллура:



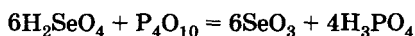
Для теллура известны соединения со всеми галогенами. Селен же не образует иодидов. Высшую степень окисления +6 селен и теллур проявляют в гексафторидах SeF_6 и TeF_6 . **Тетрахлорид селена** SeCl_4 и **тетрабромид селена** SeBr_4 существуют только в твердом состоянии, при испарении они разлагаются на галоген и дигалогенид селена. **Тетрахлорид теллура** TeCl_4 в отличие от них устойчив вплоть до 500°C . Существуют также *дигалогениды селена и теллура*, например SeCl_2 и TeCl_2 , и *дигалогениды диселена*, например Se_2Cl_2 .

Свойства оксидов и кислородсодержащих кислот селена и теллура существенно различаются.

Диоксид селена SeO_2 гигроскопичен, легко растворяется в воде с образованием слабой двухосновной селенистой кислоты H_2SeO_3 :

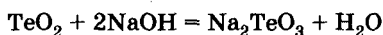


Эта кислота содержит селен в промежуточной степени окисления +4 и поэтому может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Сильные восстановители восстанавливают ее до элементарного селена. Сильные окислители окисляют до селеновой кислоты H_2SeO_4 . Соли селенистой кислоты — *селениты*, например селенит натрия Na_2SeO_3 . Соли селеновой кислоты — *селенаты*, например селенат натрия Na_2SeO_4 . При обезвоживании селеновой кислоты можно получить **триоксид селена**:



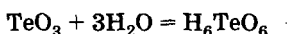
Селеновая кислота и триоксид селена содержат селен в высшей степени окисления +6 и поэтому проявляют свойства окислителей.

Диоксид теллура TeO_2 практически не растворим в воде. При его растворении в растворах щелочей образуются *теллуриты*:



Теллуриты рассматривают как соли несуществующей в свободном состоянии теллуристой кислоты.

Триоксид теллура TeO_3 медленно взаимодействует с водой с образованием слабой ортотеллуrowой кислоты:



Ортотеллуровая кислота — окислитель. Соли ортотеллуровой кислоты — *теллураты*.

Селен и теллур в природе. При выветривании горных пород селен легко окисляется. При этом образуются достаточно устойчивые, способные к миграции селенит-ионы SeO_3^{2-} . Еще одно соединение селена, в виде которого он может мигрировать в окружающей среде, — это диметилселенид $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, который является продуктом биологического метилирования. К природным источникам селена добавляются антропогенные, среди которых главную роль играют промышленные выбросы, образующиеся при сжигании каменного угля.

Формы существования селена в почвах зависят от их pH и окислительно-восстановительных потенциалов. В глеевых почвах и почвах с высоким содержанием органических веществ, в которых преобладают восстановительные условия, присутствуют селениды металлов, сульфиды селена и элементный селен. В хорошо дренируемых минеральных почвах с pH, близким к 7, находятся хорошо растворимые селениты щелочных металлов и практически нерастворимые селениты железа. В щелочных и хорошо аэрируемых почвах с преобладанием окислительных условий могут присутствовать селенаты.

Среднее содержание селена в поверхностном слое почв земного шара составляет 0,40 мг/кг сухой массы. Существуют геохимические провинции как с повышенным, так и с пониженным содержанием селена в почвах. Уровень селена в растениях в зависимости от их вида и типа почвы колеблется от 0,005 до 500 мг на 1 кг сухого вещества. В больших количествах селен может поглощаться растениями на обогащенных им почвах, образовавшихся на материнских породах с большим содержанием этого элемента, на плохо дренируемых и известковых почвах особенно в условиях засушливого климата. Выросшие в таких условиях растения могут быть токсичными для животных. Отравление у коров может наступить при потреблении 11 мг селена на 1 кг живой массы. У человека хроническое отравление может вызывать дневное поступление селена в дозе 1 мг на 1 кг массы тела. Хронические и острые отравления людей отмечены главным образом в производственных условиях и очень редко бывают связаны с употреблением пищи, обогащенной селеном. Признаком острого отравления селеном служит появление при дыхании чесночного запаха, обусловленного диметилселенидом.

В небольших количествах селен — необходимый микроэлемент для большинства животных, человека и для некоторых

микроорганизмов. Он оказывает антиоксидантное, противовирусное, антибактериальное, противоопухолевое и противовоспалительное действие, защищает клетки нервной системы организма от стресса и ослабляет влияние тяжелых металлов и мышьяка. Биологическая роль селена связана с присутствием селеноцистеина в активных центрах многочисленных селенозависимых ферментов. К числу таких ферментов относятся *глутатионпероксидаза*, которая восстанавливает пероксиды, главным образом пероксид водорода H_2O_2 , и *тиоредоксинредуктазы*, присутствующие главным образом в органах, активно снабжаемых кислородом (мозг, сердце, почки). В ходе эволюции организмы приобрели способность сохранять селен в составе ферментов даже в условиях дефицита этого элемента в продуктах питания. Тем не менее постоянный недостаток селена вызывает некоторые болезни домашнего скота и птицы. Селен необходим для успешного размножения и роста большинства животных. У людей селеновая недостаточность может быть причиной сердечной миопатии. Для восполнения недостатка селена необходимы его добавки в фураж сельскохозяйственных животных и в питание человека. Точная потребность человека в селене не установлена. Безопасным и достаточным для взрослого человека считается ежедневный прием 50—200 мкг селена в виде селеноаминокислот: *селенометионина* или *селеноцистеина*. В корма животных добавляют селенит и селенат натрия.

О биологической роли теллура сведений нет, все его соединения токсичны.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Что делает возможным существование жизни в такой химически агрессивной среде, как кислородсодержащая атмосфера?
2. В чем состоит опасность выделения тепловыми электростанциями и промышленными предприятиями оксида серы(IV)? Ограничивается ли эта опасность кислотностью атмосферных осадков? Чем опасна эта кислотность? На каких почвах эта опасность больше?
3. Для консервирования кормов используют гидросульфит натрия, который получают насыщением раствора гидроксида натрия или карбоната натрия оксидом серы(IV). Напишите уравнения соответствующих реакций. Вычислите pH раствора гидросульфита натрия, содержащего 0,01 моль/л соли.
4. Для борьбы с растительными клещами применяют полисульфид кальция. Составьте уравнение реакции разложения CaS_n под действием влаги и углекислого газа.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ПОДГРУППЫ: ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ



Электронное строение атомов галогенов и закономерности изменения свойств галогенов в подгруппе.

Природа образуемых галогенами химических связей. Степени окисления галогенов в соединениях. Причины отсутствия в природе ковалентных соединений галогенов.

Особенности связей, термодинамики и строения ковалентных соединений фтора. Систематика ковалентных соединений фтора. Фтороводород, фтороводородная (плавиковая) кислота.

Особенности связей, термодинамики и строения ковалентных соединений хлора в сравнении с соединениями фтора. Хлороводород, хлороводородная кислота. Соединения с положительными степенями окисления хлора, их химические свойства.

Особенности хлора как биогенного элемента. Роль хлора в клетке, его круговорот в природе, применение его соединений в сельском хозяйстве. Фтор как биологически необходимый элемент и как элемент-загрязнитель окружающей среды.

21.1. Общие свойства элементов VIIA-подгруппы

В подгруппу входят фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Их объединяют под названием *галогены*, что означает «рождающие соли». По физическим свойствам галогены существенно различаются: при обычных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, иод и астат — твердые вещества. Сходство же химических свойств у них гораздо больше, чем у элементов подгрупп IIIA—VIA.

Распространение в природе. Элементы VIIA-подгруппы встречаются в природе чаще всего в виде соединений (табл. 21.1).

Главный фторсодержащий минерал, имеющий промышленное значение, — это **флюорит** (плавиковый шпат) CaF_2 . Кроме того, химические соединения фтора получают из апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ и фосфоритов, массовая доля фтора в которых не превышает 4,2%.

Таблица 211. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы VIIA

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
F	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Флюорит CaF_2 , фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — основа эмали зубов
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Галит NaCl , сильвин KCl , караналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cl^- — компонент внутри- и межклеточных растворов
Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Бромаргирит AgBr , эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$	Биологическая функция неизвестна
I	$4 \cdot 10^{-5}$	Иодаргирит AgI , лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	Гормон тироксин усили- вает энергетический об- мен у животных

Редкий фторсодержащий минерал криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используют в производстве алюминия.

Хлор образует многочисленные месторождения галита (каменной соли) NaCl , карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$, сильвина KCl , сильвинита $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и других минералов — хлоридов. Всего известно 97 собственных минералов хлора. Очень много хлорид-ионов в воде морей и океанов, где их массовая доля составляет 1,93%, а также в соляных озерах и подземных рассолах. Газообразный хлор присутствует в вулканических газах.

Бром и иод — рассеянные элементы. Их собственные минералы немногочисленны и редки. Бром в небольших количествах сопутствует хлору. Главным источником иода служат подземные воды нефтяных и газовых месторождений.

Астат — радиоактивный элемент. Самый долгоживущий из его изотопов ^{210}At имеет период полураспада 8,1 ч. Масса аста-та, содержащегося в земной коре, исчисляется десятками миллиграммов.

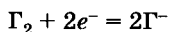
Свойства атомов. Общая электронная формула валентных подуровней элементов VIIA-подгруппы ns^2np^5 (табл. 21.2). При-соединяя электрон, атомы галогенов превращаются в однозарядные анионы Γ^- , которые имеют устойчивую электронную конфигурацию благородных газов.

Свойства атомов в VIIA-подгруппе изменяются довольно плавно и закономерно. При увеличении порядкового номера элемента последовательно возрастают радиусы атомов и анионов Γ^- и уменьшаются сродство к электрону и электроотрицательность. Следует напомнить, что в каждом периоде галоген — самый электроотрицательный элемент, проявляющий наибольшее сродство к электрону (см. рис. 10.3 и табл. 10.2).

Таблица 21.2. Характеристики свойств галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰
Валентные подуровни	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵	4s ² 4p ⁵	5s ² 5p ⁵
Сродство к электрону, кДж/моль	-327,9	-348,8	-324,6	-295,3
Электроотрицательность	3,98	3,16	2,96	2,66
Степени окисления	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Основные типы гибридизации	—	<i>sp³, sp³d, sp³d²</i>		
Энергия разрыва связи $\Gamma-\Gamma$, кДж/моль	154,8	242,7	192,5	150,6
Ковалентный радиус, пм	71	99	114	133
Ионный радиус аниона Γ^- , пм	119	167	182	206
$\Delta G_{\text{гидратации}}$ анионов Γ^- , кДж/моль	-448	-331	-301	-268
Плотность, г/см ³	1,51 для F ₂ (ж)	1,57 для Cl ₂ (ж)	3,1 для Br ₂ (ж)	4,93 для I ₂ (к)
Температура плавления, °C	-220	-101	-7	+114
Температура кипения, °C	-188	-34	+60	+184

Химические свойства. Галогены — типичные неметаллы. Неметаллические свойства плавно убывают при переходе от фтора к астату. В свободном состоянии галогены существуют в форме двухатомных молекул Γ_2 . Атомы в этих молекулах связаны одинарной ковалентной связью. Проявляя свойства окислителей, галогены восстанавливаются до однозарядных галогенид-ионов:



Окислительная способность уменьшается от фтора к иоду, у которого она уже довольно слаба. Наиболее устойчивая степень окисления у всех галогенов равна -1 . Для фтора она является единственно возможной, остальные галогены могут проявлять положительные степени окисления от $+1$ до $+7$.

В кристаллических соединениях с электроположительными металлами и в водных растворах этих соединений галогены существуют в виде однозарядных анионов Γ^- . С электроотрицательными элементами галогены образуют одинарные ковалентные связи, прочность которых зависит от природы элемента-партнера.

Галогенид-ионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- могут входить в состав комплексных соединений в качестве лигандов.

Средние энергии разрыва одинарных связей фтора и хлора сравнимы с аналогичными характеристиками связей кислорода:

Элемент	H	C	N	O	Al	Si	P	S
$E_{э-F}$, кДж/моль	563	441	272	192	599	541	490	327
$E_{э-Cl}$, кДж/моль	432	328	200	205	426	360	320	276
$E_{э-O}$, кДж/моль	463	352	201	139	511	368	415	387

Поэтому при образовании минералов галогены конкурировали с кислородом. Однако кларк последнего в 600 раз превышает сумму кларков галогенов. Вследствие этого соединения кислорода в природе распространены в несравненно большей степени, чем соединения фтора и хлора.

Самыми прочными у фтора являются связи $Al-F$, $H-F$, $Si-F$, $P-F$, но в природных условиях HF поглощается карбонатами, а SiF_4 и PF_5 — гидролизуются. Поэтому фтор встречается главным образом в виде фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$, криолита $Na[AlF_6]$ и флюорита CaF_2 . Хлор же, бром и иод из-за малых энергий своих связей существуют в природе лишь в виде солей и гидратированных анионов.

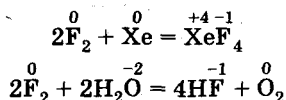
21.2. Фтор

Элементное состояние. При обычных условиях фтор — бледно-желтый, очень ядовитый газ с резким запахом ($t_{\text{кип}} = -188,2$ °С, $t_{\text{пл}} = -219,7$ °С). Твердый фтор существует в виде двух кристаллических модификаций. При температурах ниже $-227,6$ °С образуется α -форма, при более высоких температурах — β -форма. Обе модификации представляют собой молекулярные кристаллы, различающиеся упаковкой молекул F_2 .

Химические свойства. Фтор — сильнейший окислитель среди простых веществ. Это объясняется, с одной стороны, малой прочностью связи $F-F$, энергия разрыва которой составляет всего 155 кДж/моль, а с другой стороны, большими энергиями связей $E-F$, числовые значения которых приведены в предыдущем разделе. Аномально низкая энергия связи в молекуле F_2 является следствием сильного взаимного отталкивания несвязывающих электронных пар, находящихся на валентных энергетических подуровнях двух атомов фтора:



Фтор непосредственно окисляет все элементы, кроме кислорода, азота и легких благородных газов: гелия, неона и аргона. В газообразном фторе горят даже благородный газ ксенон и вода:



Получение. В промышленности фтор получают электролизом раствора фтороводорода HF в расплаве гидрофторида калия KH_2F_3 при $70-120$ °С. При этом на аноде выделяется газообразный фтор, а на катоде — водород.

Бинарные фториды. Фтор — самый электроотрицательный из химических элементов, поэтому все его бинарные соединения называют *фторидами*. Известны фториды всех химических элементов, кроме гелия и неона.






Строение и свойства большинства фторидов уже рассмотрены в предыдущих главах. Фториды хлора будут описаны в следующем разделе. Здесь же целесообразно отметить несколько общих свойств, характерных для фторидов s - и p -элементов.

Таблица 21.3. Фториды элементов второго и третьего периодов и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

LiF(к) -584,1	BeF ₂ (к) -941	BF ₃ (г) -1120	CF ₄ (г) -635,1	NF ₃ (г) -91	OF ₂ (г) -5	F ₂ (г) 0
NaF(к) -543,3	MgF ₂ (к) -1071	AlF ₃ (к) -1431	SiF ₄ (г) -1572,5	PF ₃ (г) -935,7	SF ₂ (г) -303	ClF(г) -51,4
				PF ₅ (г) -1517	SF ₄ (г) -725,9	ClF ₃ (ж) -117,8
					SF ₆ (г) -1103,2	ClF ₅ (ж) -146,8
Ионные кристаллы				Ковалентные молекулярные соединения		

Подавляющее большинство фторидов благодаря образованию прочных связей Э—F можно получить при взаимодействии простых веществ (табл. 21.3). Прямым синтезом не удастся получить только те фториды, в которых наиболее электроотрицательные элементы проявляют высокие степени окисления. Некоторые из этих веществ неустойчивы, например пентафторид хлора ClF₅, другие вообще неизвестны, например фториды хлора и брома, в которых эти элементы должны были бы иметь степени окисления +7.

Таблица 21.4. Строение фторидов элементов второго периода

Характеристика	LiF	BeF ₂	BF ₃	CF ₄	NF ₃	OF ₂
Тип гибридизации орбиталей центрального атома	—	<i>sp</i> (в пара́х)	<i>sp</i> ²	<i>sp</i> ³	<i>sp</i> ³	<i>sp</i> ³
Геометрическая форма молекул	—	 (в пара́х) линейная	 пло- ская триго- нальная	 тетраэ- дриче- ская	 пирами- дальная	 угловая
Агрегатное состояние при нормальных условиях	Ионные кристаллы		Молекулярные газы			

В атомах элементов второго периода нет близко расположенных d -подуровней и поэтому азот и кислород не образуют фторидов, в которых их степени окисления и валентности равны номеру группы. Геометрическая форма молекул NF_3 и OF_2 определяется sp^3 -гибридизацией центральных атомов и наличием у них несвязывающих электронных пар (табл. 21.4). Фториды лития и бериллия при обычных условиях представляют собой ионные кристаллы. Однако в парах BeF_2 присутствуют линейные молекулы, в которых электронные орбитали атома бериллия находятся в состоянии sp -гибридизации. В остальных фторидах преобладает ковалентный характер связи.

Фториды элементов третьего периода многочисленней, чем фториды элементов второго периода (табл. 21.5). Благодаря наличию в их атомах близко расположенных d -подуровней все элементы третьего периода, за исключением хлора, образуют фториды, в которых их степени окисления равны номеру подгруппы. Фосфор, сера и хлор образуют также фториды, в которых они проявляют более низкие степени окисления. Молекулы SiF_4 , PF_3 и SF_2 аналогичны по своему строению молекулам CF_4 , NF_3 и OF_2 соответственно. В молекулах пентафторида фосфора PF_5 , тетрафторида серы SF_4 и трифторида хлора ClF_3 электронные орбитали центральных атомов находятся в состоянии sp^3d -гибридизации. В двух последних молекулах имеются несвязывающие электронные пары, оказывающие влияние на их геометрическую форму. Алюминий, кремний и фосфор образуют комплексные анионы $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{PF}_6]^-$, которые имеют форму октаэдра, обусловленную sp^3d^2 -гибридизацией электронных орбиталей центрального атома. В этих комплексных ионах F^- играет роль монодентатного лиганда.

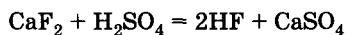
Фтороводород. В обычных условиях фтороводород HF представляет собой очень ядовитый бесцветный газ со сравнительно слабым запахом. В газообразном, жидком и твердом фтороводороде существуют водородные связи. Энергия водородных связей в HF выше, чем в H_2O и NH_3 , и составляет около 40 кДж/моль. Из-за образования водородных связей HF имеет высокие температуры кипения (+20 °C) и плавления (-83 °C). Кристаллический HF содержит длинные зигзагообразные цепи (см. с. 250).

Безводный жидкий фтороводород — хороший растворитель. Многие вещества растворяются в нем лучше, чем в воде. В первую очередь это относится к фторидам щелочно-земельных и переходных металлов.

Таблица 21.5. Строение фторидов элементов третьего периода

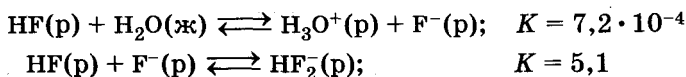
Соединение	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Структура
NaF	—	Ионный кристалл
MgF ₂	—	—>>—
AlF ₃	—	—>>—
SiF ₄	sp^3	
PF ₃	sp^3	
PF ₅	sp^3d	
SF ₂	sp^3	
SF ₄	sp^3d	
SF ₆	sp^3d^2	
ClF	—	—○—
ClF ₃	sp^3d	
ClF ₅	sp^3d^2	

В промышленности фтороводород получают при обработке флюорита концентрированной серной кислотой:



Фтороводород неограниченно растворим в воде. Водный раствор фтороводорода называют **фтороводородной кислотой**. Она

проявляет свойства слабой кислоты в отличие от водных растворов других галогеноводородов (HCl, HBr и HI), которые являются сильными кислотами. В водных растворах HF существует два равновесия:

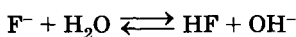


Второе равновесие, приводящее к образованию *гидродифторид-иона* HF_2^- , существенно в концентрированных растворах HF. Оно частично компенсирует слабую диссоциацию HF по первой реакции и придает концентрированным водным растворам HF свойства более сильной кислоты:



Гидродифторид ион HF_2^- имеет линейное строение $\text{F}-\text{H}-\text{F}$. В нем, как в B_2H_6 , образуется трехцентровая связь. Эта связь прочна и HF_2^- существует в таких солях, как, например, KHF_2 — гидродифторид калия.

Соли фтороводородной кислоты и щелочных металлов — *фториды* и *гидродифториды* — хорошо растворимы в воде, только фторид лития растворим ограниченно. Хорошо растворим также BeF_2 , а фториды щелочно-земельных металлов или нерастворимы, или очень мало растворимы в воде. Растворимые фториды подвергаются в воде гидролизу по аниону:



Их растворы имеют щелочную реакцию.

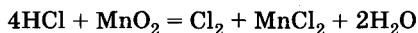
21.3. Хлор

Элементное состояние. В обычных условиях хлор — желто-зеленый газ с резким раздражающим запахом, очень токсичный, разрушительно действующий на дыхательные пути. При обычных температурах газообразный хлор под действием небольшого давления легко превращается в желтую жидкость ($t_{\text{пл}} = -34^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -101^\circ\text{C}$).

Химические свойства. Хлор — сильный окислитель. Он имеет самое высокое сродство к электрону из всех химических элементов. Однако энергии связей в хлоридах ниже, чем энергии связей во фторидах (см. раздел 21.1), а энергия σ -связи в молекуле Cl_2 (243 кДж/моль) существенно больше, чем энергия σ -связи в молекуле F_2 (155 кДж/моль). Поэтому газообраз-

ный хлор как окислитель сильно уступает фтору, но одновременно превосходит молекулярный кислород. В хлоре окисляются все простые вещества, за исключением углерода, азота, кислорода и благородных газов. При этом хлор как окислитель часто действует уже при обычных температурах и быстрее, чем кислород.

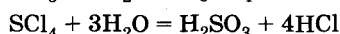
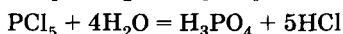
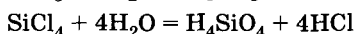
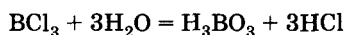
Получение. В лабораторных условиях хлор получают действием концентрированной хлороводородной кислоты на диоксид марганца:



В промышленности хлор получают электролизом концентрированных водных растворов NaCl . Его хранение осуществляют в стальных баллонах, где он находится в жидком состоянии.

Бинарные соединения. По строению они аналогичны бинарным фторидам, но менее разнообразны (табл. 21.6). Хлор не образует хлоридов с электроотрицательными элементами, в которых стабилизируются высшие степени окисления этих элементов. Среди соединений хлора с элементами второго и третьего периодов большинство относится к числу ковалентных.

Все молекулярные соединения хлора подвергаются гидролизу с образованием кислот и хлороводорода, например:



Ионные хлориды металлов можно рассматривать как соли хлороводородной кислоты.

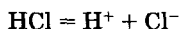
Хлороводород. Это бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворимый в воде. Молекула HCl слабополярна и име-

Таблица 21.6. Бинарные соединения хлора с элементами второго и третьего периодов и их значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль)

LiCl (к) -384,3	BeCl_2 (к) -468	BCl_3 (г) -387,2	CCl_4 (ж) -68,6	NCl_3 (ж) +235	OCl_2 (г) +93,4	FCl (г) -51,4
NaCl (к) -384,0	MgCl_2 (к) -591,6	AlCl_3 (к) -628,6	SiCl_4 (ж) 616,7	PCl_3 (ж) -260,5	SCl_2 (ж) -79	Cl_2 (г) 0
				PCl_5 (к) -297,3	SCl_4 (ж) -56,1 ($\Delta H_{f, 298}^\circ$)	
Ионные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения			

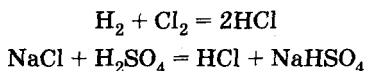
ет меньшую ионность связи (18%), чем HF (42%). Энергия σ -связи HCl равна 432 кДж/моль, что гораздо меньше, чем энергия σ -связи HF (563 кДж/моль), поэтому в водных растворах HCl проявляет свойства сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью.

Водный раствор хлороводорода — сильная одноосновная хлороводородная кислота. Концентрированная хлороводородная кислота — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. HCl в воде полностью диссоциирует на ионы:

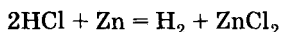


Соли хлороводородной кислоты — *хлориды*.

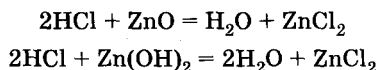
Большую часть хлороводородной кислоты в промышленности получают как побочный продукт, образующийся, например, при хлорировании органических соединений и производстве не содержащих хлора калийных удобрений. Меньшее значение имеют синтез из простых веществ и взаимодействие хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



Хлороводородная кислота растворяет все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы. При этом образуются водород и хлорид соответствующего металла:



HCl также реагирует со многими оксидами и гидроксидами:



В результате этих реакций также образуются хлориды металлов.

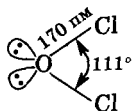
Известны хлориды всех *s*-, *p*- и *d*-металлов. Свойства этих солей довольно разнообразны и зависят от природы металла и степени его окисления. Хлориды щелочных металлов — хорошо растворимые в воде вещества, кристаллизующиеся из насыщенных растворов в безводном состоянии (см. табл. 15.5). Только LiCl образует кристаллогидраты, которые теряют воду при температуре около 100 °С. Хлориды бериллия, магния и щелочноземельных металлов образуют в воде растворы с очень высокими концентрациями насыщения (см. табл. 16.6). Эти соли известны в виде кристаллогидратов с большим числом молекул воды: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В растворах BeCl_2 и MgCl_2 частично гидролизуются. При прокаливании кристаллогидраты $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидролизуются полно-

стью и выделяют HCl. Безводный хлорид кальция CaCl₂ используют как эффективное водоотнимающее средство. Соли типов AlCl₃·6H₂O, FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O в водных растворах и при прокаливании ведут себя аналогично BeCl₂·4H₂O и MgCl₂·6H₂O.

Оксиды. Соединения хлора с кислородом термодинамически неустойчивы. Они не могут быть получены синтезом из простых веществ. Их получают косвенным путем, часто с использованием реакций диспропорционирования.

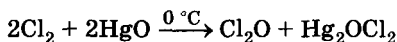
При обычных условиях существуют пять оксидов хлора: Cl₂O, ClO₂, Cl₂O₄, Cl₂O₆ и Cl₂O₇. В трех из них хлор проявляет характерные для галогенов нечетные степени окисления. Это Cl₂O⁺¹ и Cl₂O₇⁺⁷, а также Cl₂O₄, строение которого более правильно отражает формула Cl⁺¹—O—ClO₃⁺⁷ (в этой молекуле у каждого из двух атомов хлора своя степень окисления). Еще в двух оксидах: ClO₂⁺⁴ и Cl₂O₆⁺⁶ у хлора необычные четные степени окисления.

Монооксид дихлора [оксид хлора(I)] Cl₂O — желто-оранжевый газ с запахом хлора. Молекула монооксида дихлора имеет угловую форму:

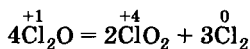


Электронные орбитали атома кислорода в этой молекуле находятся в состоянии sp³-гибридизации, угол Cl—O—Cl близок к тетраэдрическому.

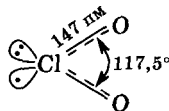
Получают Cl₂O при пониженной температуре, пропуская газообразный хлор над оксидом ртути(II):



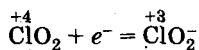
При комнатной температуре Cl₂O неустойчив и распадается:



Диоксид хлора [оксид хлора(IV)] ClO₂ — желтый газ. Молекула ClO₂ имеет угловую форму:

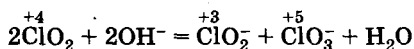


Центральный атом хлора имеет несвязывающую электронную пару и один неспаренный электрон, который оказывает существенное влияние на свойства этого оксида хлора. Благодаря наличию неспаренного электрона для ClO_2 характерна тенденция к присоединению электрона:



Поэтому диоксид хлора — сильный окислитель.

При взаимодействии с водными растворами сильных оснований диоксид хлора диспропорционирует с образованием хлорит-ионов ClO_2^- и хлорат-ионов ClO_3^- :

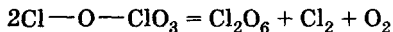


В отличие от остальных оксидов хлора ClO_2 производят в промышленных масштабах путем действия восстановителей на соли хлорноватой кислоты — хлораты:

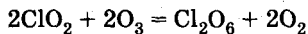


Учитывая возможность взрыва при транспортировке, его чаще всего получают непосредственно на месте применения. ClO_2 используют вместо хлора для водоподготовки, обеззараживания сточных вод и отбеливания целлюлозы при производстве бумаги, так как он менее опасен для окружающей среды и в противоположность хлору не дает канцерогенных соединений с содержащимися в воде органическими веществами.

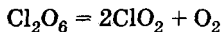
Перхлорат хлора $\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$ — светло-желтая жидкость ($t_{\text{пл}} = -117^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 44,5^\circ\text{C}$). Это вещество — производное хлорной кислоты, все химические связи в нем имеют преимущественно ковалентный характер. Оно неустойчиво и при комнатной температуре медленно разлагается:



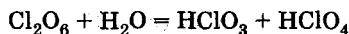
Гексаоксид дихлора [оксид хлора(VI)] Cl_2O_6 — ярко-красная жидкость ($t_{\text{пл}} = 3^\circ\text{C}$). Твердый Cl_2O_6 имеет кристаллическую структуру и состоит из ионов ClO_2^+ и ClO_4^- . Получают его при окислении диоксида хлора озоном:



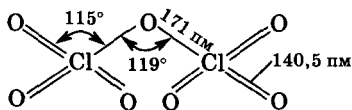
Этот оксид также неустойчив и начинает разлагаться уже при температурах $0-10^\circ\text{C}$:



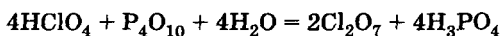
Cl_2O_6 интенсивно взаимодействует с водой, при этом он диспропорционирует с образованием хлорноватой HClO_3 и хлорной HClO_4 кислот:



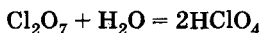
Гептаоксид дихлора [оксид хлора(VII)] Cl_2O_7 — бесцветная подвижная жидкость ($t_{\text{пл}} = -93,4$ °С, $t_{\text{кип}} = 87$ °С). Молекула Cl_2O_7 состоит из двух искаженных тетраэдров ClO_4 , имеющих один общий атом кислорода:



Этот оксид хлора получают при обезвоживании хлорной кислоты сильными водоотнимающими средствами, такими, как олеум или P_4O_{10} :



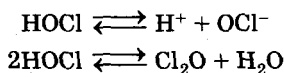
Cl_2O_7 неустойчив: при нагревании под давлением и от удара взрывается. С водой он не смешивается, их взаимодействие происходит на границе раздела фаз, при этом образуется хлорная кислота:



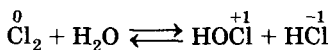
Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли. В кислородсодержащих кислотах хлор проявляет типичные для галогенов нечетные степени окисления: +1, +3, +5 и +7.

Хлорноватистая кислота, гипохлориты. Хлорноватистая кислота HOCl — неустойчивое соединение, существующее в водных растворах (максимальное содержание — около 30%) и газообразном состоянии. Молекула хлорноватистой кислоты имеет угловую форму.

Хлорноватистая кислота — слабая одноосновная кислота; $K = 3,9 \cdot 10^{-8}$. В водных растворах HOCl устанавливаются два равновесия:



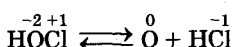
В небольших количествах хлорноватистая кислота всегда присутствует в водном растворе хлора — так называемой *хлорной воде*:



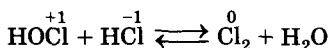
Равновесие этой реакции смещено влево. Для получения более концентрированных растворов HOCl в воду добавляют мел-

кодисперсный оксид ртути HgO , который связывает HCl и тем самым способствует смещению равновесия вправо и накоплению в растворе HOCl .

В водных растворах HOCl разлагается с выделением O_2 , который образуется из атомного кислорода:



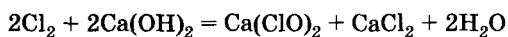
Скорость этой внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции увеличивается при освещении. В присутствии хлороводородной кислоты протекает быстрая реакция компрорционирования:



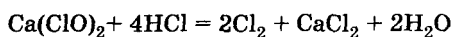
Образующиеся в результате этих реакций хлор и атомный кислород обладают очень сильным дезинфицирующим и отбеливающим действием. На этом основано использование растворов солей хлорноватистой кислоты, в которых вследствие гидролиза много HOCl , в качестве дезинфицирующих и отбеливающих средств.

Соли хлорноватистой кислоты — *гипохлориты*. Их получают при взаимодействии газообразного хлора и гидроксида соответствующего металла. За исключением гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, все гипохлориты очень неустойчивы. Многие из них существуют только в водных растворах. Некоторые гипохлориты можно выделить в виде кристаллогидратов. При обезвоживании они взрываются.

Промышленность в больших количествах производит хлорную или белильную известь, содержащую гипохлорит кальция. Для ее получения используют реакцию между гидроксидом кальция и хлором:



Качество хлорной извести оценивают по содержанию «активного хлора», т. е. хлора, который выделяется при ее обработке хлороводородной кислотой:



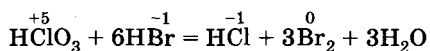
Хлорноватистая кислота и гипохлориты — сильные окислители. Они окисляют в водных растворах многие вещества. Например, нитриты окисляются ими до нитратов, сульфиты — до сульфатов.

Хлористая кислота, хлориты. Подобно хлорноватистой, хлористая кислота HClO_2 неустойчива и существует только в водных растворах.

Хлористая кислота — слабая одноосновная кислота. Однако она сильнее хлорноватистой: $K = 1,1 \cdot 10^{-2}$. Соли хлористой кислоты — *хлориты*, например **хлорит натрия** NaClO_2 , который в промышленности под названием «текстон» применяют для отбеливания тканей. Хлорит-ион ClO_2^- имеет угловую форму. Хлориты токсичны.

Хлористая кислота и хлориты — сильные окислители.

Хлорноватая кислота, хлораты. Подобно HClO и HClO_2 , хлорноватая кислота HClO_3 неустойчива. Она существует только в водных растворах (максимальное содержание около 30%). *Хлорноватая кислота* — сильная одноосновная кислота. Ее соли — *хлораты*, например **хлорат калия** KClO_3 (бертолетова соль). Хлорат-ион ClO_3^- имеет пирамидальное строение. *Хлорноватая кислота и хлораты* — окислители. Они легко восстанавливаются до хлорид-ионов Cl^- :



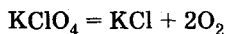
Хлораты магния и кальция $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ применяют в качестве гербицидов сплошного действия: они уничтожают все растения, в меньших дозах действуют как дефолианты. Бертолетова соль KClO_3 входит в состав спичечных головок, зажигающихся от трения. Хлораты взрывоопасны (особенно при контакте с восстановителями) и токсичны.

Хлорная кислота, перхлораты. В отличие от остальных кислородсодержащих кислот хлора **хлорная кислота** HClO_4 может быть получена в виде индивидуального вещества. Чистая хлорная кислота представляет собой бесцветную, сильно дымящую на воздухе жидкость. Она устойчива в водных растворах, в чистом виде взрывоопасна. *Хлорная кислота* — одна из самых сильных кислот. Она превосходит по силе азотную и хлороводородную кислоты. Соли хлорной кислоты — *перхлораты*, например **перхлорат натрия** NaClO_4 . Перхлораты большинства металлов, подобно нитратам, — хорошо растворимые в воде соли. Исключение составляет перхлорат калия KClO_4 . Перхлорат-ионы ClO_4^- имеют форму правильных тетраэдров.

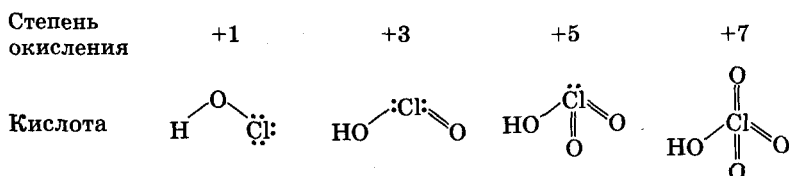
Хлорная кислота и перхлораты — сильные окислители. Водные растворы HClO_4 используют для «влажного сожжения» при анализе органических веществ. Перхлорат аммония NH_4ClO_4 применяют как окислитель твердых ракетных топлив.

В перхлоратах щелочных и щелочно-земельных металлов очень велика массовая доля кислорода. Реакции их термическо-

го разложения используют в качестве источников кислорода для дыхания в замкнутых помещениях:



Если сопоставить свойства кислородсодержащих кислот со структурой их молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное дотраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического:



В этом же направлении повышается устойчивость (кинетическая, но не термодинамическая!) и увеличивается сила кислот.

21.4. Бром и иод

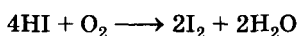
Элементное состояние. При обычных условиях бром — тяжелая черно-бурая жидкость, над которой всегда находятся темно-бурые пары. Температура кипения брома равна +60 °С, температура плавления равна -7 °С. Газообразный, жидкий и кристаллический бром состоит из двухатомных молекул Br₂ с энергией σ-связи 190 кДж/моль. Бром — окислитель, активность которого немногим меньше, чем активность хлора. Многие реакции окисления жидким бромом идут активнее, чем аналогичные реакции окисления газообразным хлором.

Иод — черно-серое кристаллическое вещество с фиолетовым металлическим блеском, построенное из молекул I₂ с энергией σ-связи 149 кДж/моль. При нагревании иод возгоняется без плавления с образованием фиолетовых паров. Иод — окислитель умеренной силы.

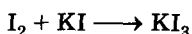
Химические свойства. Энергии связей Э—Br и Э—I в бинарных соединениях заметно ниже, чем энергии связей Э—Cl. Бром и иод образуют только те бинарные соединения, в которых элемент-партнер проявляет степень окисления не выше +4. Бромиды и иодиды элементов IA-, IIA- и IIIA-подгрупп по строению, физическим и химическим свойствам аналогичны соответствующим солеобразным хлоридам. Многие из них хорошо растворимы в воде.

При обычных условиях с молекулярным водородом взаимодействует только бром. Иод реагирует с водородом при повышенных температурах. Эта реакция подробно рассмотрена в главах 3 и 4. Газообразные бромоводород HBr и иодоводород HI , подобно HCl , очень хорошо растворимы в воде. Их водные растворы — это сильные бромоводородная и иодоводородная кислоты.

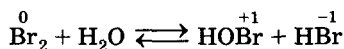
Бромоводород и иодоводород — восстановители. Иодоводород в водных растворах окисляется кислородом воздуха и поэтому раствор HI в воде со временем буреет:



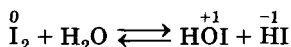
Высокая растворимость I_2 в растворах KI обусловлена образованием анионов I_3^- и I_5^- и растворимостью солей KI_3 и KI_5 . Например:



Растворенный в воде бром диспропорционирует с образованием бромноватистой HOBr и бромоводородной кислот:



Равновесие этой реакции существенно в большей степени смещено влево, чем в аналогичной реакции с участием хлора. Равновесная концентрация хлорноватистой кислоты в насыщенном растворе хлора равна $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а концентрация бромноватистой кислоты в аналогичных условиях составляет $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В водном растворе иода аналогичный процесс, приводящий к образованию **иодноватистой кислоты** HOI и **иодоводородной кислоты** HI , происходит в пренебрежимо малой степени:



Равновесная концентрация HOI составляет всего $6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

HOBr и HOI — более слабые кислоты, чем HOCl , но, как и HOCl , сильные окислители. Подобно HOCl они диспропорционируют с образованием **бромноватой** HBrO_3 и **иодноватой** HIO_3 кислот. Эти кислоты диссоциируют в водных растворах слабее, чем сильная хлорноватая кислота HClO_3 . Бромноватая и иодноватая кислоты, а также их соли *броматы* и *иодаты* — сильные окислители. Иодноватой кислоте соответствует устойчивый оксид I_2O_5 .

Иодаты диспропорционируют с образованием *периодатов* — солей пятиосновной **иодной кислоты** H_5IO_6 , имеющей в отличие от хлорной октаэдрическую структуру. H_5IO_6 — хорошо растворимое кристаллическое вещество, слабая кислота ($\text{p}K_1 = 3,7$).

21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве

Галогены в живой клетке и организме человека. Химические свойства водорода и галогенов во многом сходны. Казалоьсь бы, галогены, как и водород, могут входить в состав биомолекул и быть активными участниками клеточного метаболизма, но в действительности живая клетка за редчайшими исключениями не содержит галогенсодержащие биомолекулы. Напротив, галогенсодержащие органические вещества чаще всего очень токсичны и применяются в качестве пестицидов (гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и т. п.). Таким образом, химическое сходство галогенов и водорода не настолько велико, чтобы проявляться в химии клетки. Экспериментально показано, что искусственное введение в метаболические циклы живой клетки фтор- и хлорзамещенных аналогов естественных метаболитов блокирует работу этих циклов и приводит к смерти клеток в организме. И тем не менее хлор относится к числу важнейших биогенных элементов, а фтор и иод — к необходимым микроэлементам.

Содержание галогенов в минеральной части почв и сухой биомассе растений характеризуется такими средними цифрами:

Элемент	F	Cl	Br	I
Почва	0,02	0,01	10^{-10}	$5 \cdot 10^{-4}$
Сухая биомасса, %	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	10^{-7}	$1 \cdot 10^{-5}$

Растения усваивают хлор из почвенных растворов в виде гидратированного хлорид-иона. Физиологическая норма содержания Cl^- в клеточном растворе и межклеточных жидкостях зависит от природы растительных и животных организмов и особенностей их органов. В биомассе животных среднее содержание хлора выше, чем у растений, у человека оно составляет 0,15%.

Хлор не входит в состав биологически активных веществ. Хлорид-ионы — главные отрицательно заряженные ионы внутриклеточного раствора и межклеточных жидкостей, они образуют тонкие ионные слои по обеим сторонам клеточных мембран и участвуют таким образом в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса неорганических и органических веществ сквозь мембраны. Гидратированные хлорид-ионы участвуют в поддержании физиологически требуемой наполненности клетки водой.

Хлороводородная кислота — составная часть желудочного сока животных, она необходима для нормального пищеварения.

Хлорноватистая кислота вырабатывается белыми кровяными тельцами — лейкоцитами — для борьбы с проникающими в организм микробами.

Фтор необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Он содержится в эмали зубов и в костных тканях. При содержании фтора в питьевой воде менее 1 мг/л у большинства людей интенсивно развивается кариес зубов. При концентрациях больших, чем 8 мг/л нарушаются процессы обновления костных тканей и развивается опасное заболевание фтороз, сопряженное с поражением щитовидной железы, почек и других органов.

Соединения брома используют в качестве лекарств при расстройствах центральной нервной системы.

Иод участвует в гормональной активности щитовидной железы: входит в состав тирозина — главного гормона этой железы. Недостаток иода в питьевой воде и пище приводит к заболеванию эндемическим зобом. Водные (KI_3) и спиртовые растворы иода применяют как антисептические средства.

Галогены в природе и сельском хозяйстве. Природные круговороты галогенов изучены меньше, чем круговороты других биогенных элементов. Одна из причин этого в том, что хлор, фтор и иод обычно в почвах не дефицитны. Их содержание вполне достаточно для нормального развития культурных растений.

Круговороты галогенов охватывают литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу. Об их интенсивности можно судить по годовым речным стокам:

Элемент	F	Cl	Br	I
Годовой речной сток (грубая оценка), т/год	10^6	10^8	10^5	10^4

Из приведенных данных очевидно, что химическая природа элемента отчетливо проявляется в интенсивности кругооборотов. Подвижные, не образующие нерастворимых солей хлор, бром и иод быстро выносятся с атмосферными осадками, а прочно связанный фтор выносится в малой мере. Из этих же данных видно, что интенсивность круговорота хлора много больше, чем других галогенов.

Вклад биомассы суши в круговорот хлора довольно мал. Ежегодный прирост содержания хлора в биомассе составляет около 10 млн т, что в 10 раз меньше речного выноса хлора. Атмосферные осадки в виде пыли и аэрозолей обеспечивают такое поступление хлора в почвы, что его содержание в них в большинстве случаев почти постоянно.

В засоленных почвах содержание хлорида натрия часто столь велико, что его угнетающее растительность действие делает невозможным эффективное земледелие.

Применение галогенсодержащих веществ в сельском хозяйстве — это в основном применение удобрений, хлор- и фторсодержащих пластмасс, консервантов древесины (NaF и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$), хлорзамещенных пестицидов.

Применение хлорсодержащих удобрений — NH_4Cl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и других не приводит к засолению почв вследствие высокой подвижности Cl^- .

Экологически вредной формой хлора является хлороводород HCl . Он выделяется многими производствами, использующими хлороводородную кислоту, а также при сжигании хлорсодержащих пластмасс. HCl является агентом, закисляющим почвы. Но при достаточном содержании в них карбонатов он не опасен.

Наибольшую экологическую опасность представляют разнообразные хлорсодержащие пестициды. Фтор- и хлорзамещенные вещества часто оказываются неспецифичными смертельными ядами, блокирующими метаболические клеточные процессы не только вредных, но и полезных обитателей экосистем. Некоторые пестициды, обладающие способностью накапливаться из-за медленного разложения в естественных условиях, запрещены. В применении любых, в том числе и хлорсодержащих пестицидов необходимы тщательное соблюдение норм и технологии их распределения по площадям, контроль содержания в почве.

Значительную экологическую опасность представляют фторид-ионы, содержащиеся в необесфторенных фосфорных удобрениях.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Среди неорганических анионов внутриклеточных растворов первое место по содержанию принадлежит Cl^- . Почему именно Cl^- представлен в клетке? Какие роли он играет?
2. Элементы третьего периода Al, Si, P и S существуют в природе в виде оксидов Al_2O_3 , SiO_2 или солей кислородсодержащих кислот H_2SiO_3 , H_3PO_4 и H_2SO_4 . Почему в природе не встречаются оксиды хлора и соли хлорной кислоты?
3. Хлораты калия и натрия используют для дефолиации хлопчатника и в качестве гербицида. Почему при хранении этих солей нужно соблюдать осторожность? С какими веществами их нельзя смешивать?
4. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в желудочном соке, если его pH 1,6.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIА-ПОДГРУППЫ: ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН, РАДОН



Строение электронных оболочек атомов благородных газов как причина их низкой химической активности.

Важнейшие соединения благородных газов: фториды ксенона, криптона и радона, триоксиды ксенона и радона, перксенаты.

Области применения благородных газов.

22.1. Общие свойства элементов VIIIА-подгруппы

Элементы VIIIА-подгруппы — гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn — объединяют под общим названием *благородные газы*. В этом названии нашла отражение их чрезвычайно низкая химическая активность. Тем не менее другое название: *инертные газы* в наше время считается устаревшим, потому что для благородных газов, находящихся в конце подгруппы, получены химические соединения с наиболее электроотрицательными элементами.

Распространение в природе. На Земле все благородные газы, за исключением радона, сосредоточены в основном в атмосфере, где они присутствуют в виде свободных атомов. Наибольшим является содержание аргона, составляющее почти 1% объема воздуха. Содержание остальных благородных газов позволяет отнести их к редким элементам. Радон образуется в результате радиоактивного распада радия и в ничтожных концентрациях содержится в урановых рудах, а также в минеральных водах, так называемых радоновых источниках. Гелий накапливается в природном горючем газе. Он получается в процессе радиоактивного распада урана и других радиоактивных элементов земной коры. По распространенности в звездах и межзвездном веществе гелий занимает второе место после водорода, так как он образуется из водорода в первичной реакции ядерного синтеза. На Земле гелий мало распространен потому, что земная сила тяготения недостаточна для удержания его в атмосфере.

Получение. Аргон и все другие благородные газы, кроме гелия и радона, получают при ректификации жидкого воздуха.

Гелий извлекают из горючих природных газов путем их сжижения при охлаждении. Гелий при этом остается в газообразном состоянии. Радон получают как побочный продукт при переработке урановых руд.

Свойства атомов. Конфигурации внешних электронных оболочек элементов VIIIA-подгруппы отвечают полному заполнению валентных подуровней (табл. 22.1). Гелий имеет электронную конфигурацию $1s^2$, остальные благородные газы обладают валентными оболочками с завершенными и энергетически очень устойчивыми электронными октетами ns^2np^6 .

Атомы элементов VIIIA-подгруппы имеют электронные оболочки сферической формы. Их взаимодействие обусловлено только слабыми дисперсионными силами, поэтому все благородные газы имеют низкие температуры кипения и плавления.

Таблица 22.1. Характеристики свойств элементов VIIIA-подгруппы

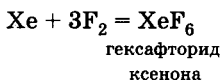
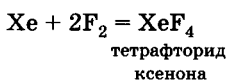
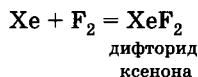
Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Объемная доля в атмосфере, %	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,934	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-20}$
Электронный остов	—	[He]	[Ne]	[Ar] $3d^{10}$	[Kr] $4d^{10}$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}$
Валентные подуровни	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$6s^2 6p^6$
Первые энергии ионизации I_1 , кДж/моль	2372,3	2080,7	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
Известные степени окисления				+2	+2, +4, +6, +8	+2, +6
Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	122	160	192	198	218	214
Плотность, г/л	0,178	0,900	1,784	3,745	5,851	9,73
Температура плавления, °С	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Температура кипения, °С	-269	-246	-186	-153	-108	-62

22.2. Соединения благородных газов

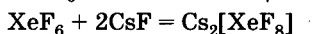
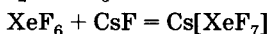
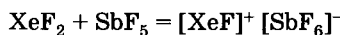
Устойчивость электронных оболочек атомов благородных газов проявляется в их очень высоких, больших, чем у галогенов, энергиях ионизации I_1 и отрицательных значениях сродства к электрону. Такие перестройки электронных оболочек благородных газов, как их возбуждение и гибридизация орбиталей, требуют очень больших энергетических затрат. Эти затраты не могут быть компенсированы энергией образования обычных двухэлектронных двухцентровых связей. Теория объясняет возможность получения многих соединений элементов VIIIA-подгруппы с привлечением представлений о трехцентровых четырехэлектронных связях. Малочисленность, термодинамическая неустойчивость, чрезвычайно высокая окислительная способность и взрывоопасность соединений благородных газов — следствия непрочности образуемых ими химических связей.

Благородные газы образуют соединения только с самыми электроотрицательными элементами, прежде всего с фтором и кислородом. Наибольшее число соединений известно у ксенона, валентная электронная оболочка которого характеризуется наименьшими после радона энергиями возбуждения.

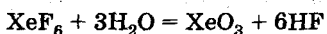
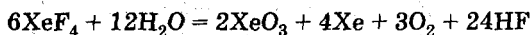
Ксенон непосредственно реагирует только с фтором при нагревании до 300—500 °С. В результате реакции образуются *фториды ксенона*:



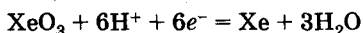
Молекулы XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 имеют соответственно линейную, плоскую квадратную и искаженно-октаэдрическую геометрическую форму. Фториды ксенона — бесцветные, кристаллические, легко возгоняющиеся вещества, являющиеся фторирующими агентами, очень сильными окислителями. Они взрывоопасны и токсичны. При взаимодействии с фторидами других элементов *дифторид ксенона* XeF_2 может превращаться в двухатомный катион XeF^+ , а *гексафторид ксенона* XeF_6 — в комплексные анионы $[\text{XeF}_7]^-$ и $[\text{XeF}_8]^{2-}$:



При взаимодействии с водой XeF_4 и XeF_6 образуют белый, легколетучий, кристаллический триоксид ксенона XeO_3 :

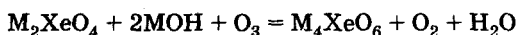


Молекула XeO_3 имеет структуру тригональной пирамиды. *Триоксид ксенона — сильный окислитель.* Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции:

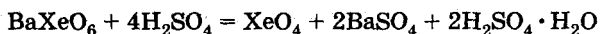


равен 1,8 В. Кристаллический XeO_3 взрывоопасен.

Триоксид ксенона — кислотный оксид. В водных растворах он взаимодействует с сильными основаниями с образованием *ксенатов* MHXeO_4 и M_2XeO_4 . При действии на растворы ксенатов озона образуются *перксенаты*, в которых ксенон имеет степень окисления +8:

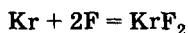


Перксенат-ион XeO_6^{4-} — самый сильный из известных окислителей. С безводной серной кислотой перксенат бария образует газообразный, взрывоопасный, тетраэдрический по структуре молекулы *тетраоксид ксенона XeO_4* :



Изучение химических свойств радона, который должен быть самым химически активным элементом из благородных газов, затруднено его сильной радиоактивностью. При высоких температурах он взаимодействует с фтором с образованием *дифторида радона RaF_2* — бесцветного кристаллического вещества. Косвенным путем получен *триоксид радона RaO_3* .

Криптон взаимодействует с атомами фтора, на которые выпадают молекулы F_2 в электрическом разряде. В результате реакции образуется *дифторид криптона*:



Дифторид криптона — очень сильный окислитель и фторирующий агент. При его взаимодействии с простыми и сложными веществами образуются фториды, в которых элементы проявляют высшие степени окисления.

Для аргона и неона известны только неустойчивые *эксимерные соединения*, например ArF и NeF , которые они образуют с атомами электроотрицательных элементов в электрическом разряде или под действием пучка электронов. Эксимерные соединения благородных газов применяют в газовых лазерах.

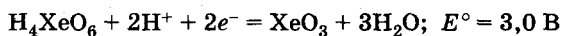
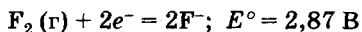
Применение. В наибольших количествах в промышленности используется самый распространенный из благородных газов — аргон. Он служит защитной средой при получении химически активных металлов и при сварке (аргонодуговая сварка). Аргон и неон применяют для наполнения газоразрядных источников света. Аргоновые трубки имеют сине-голубое свечение, неоновые лампы — красное. Криптоном наполняют лампы накаливания. Самый легкий из благородных газов — гелий — используют для наполнения аэростатов и воздушных зондов в метеорологии. Гелий включают в состав дыхательной смеси для водолазов вместо азота, так как он практически не растворяется в крови.

При повышенных давлениях благородные газы оказывают вредное воздействие на нервную систему, которое усиливается с увеличением атомной массы газа. Радиоактивный радон из строительных материалов может накапливаться в закрытых помещениях, достигая опасных для здоровья человека концентраций.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему для создания химически инертной атмосферы в лабораторных условиях аргон используют чаще, чем другие благородные газы?
2. Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций:



Какое вещество (F_2 или H_4XeO_6) более сильный окислитель?

3. Назовите комплексные соединения $\text{Cs}[\text{XeF}_7]$ и $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$.

ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Положение *d*-элементов в периодической системе.

Энергетические подуровни, которые заполняются электронами в атомах переходных металлов.

Зависимость свойств переходных металлов от электронных структур *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровней атомов.

Химические особенности *d*-металлов, отличающие их от *s*-металлов. Разнообразие устойчивых при обычных условиях степеней окисления.

Соединения, в которых *d*-металлы проявляют высшие степени окисления.

Сходство высших оксидов *d*-металлов и их производных с аналогичными соединениями *p*-элементов.

Соединения, содержащие атомы *3d*-металлов в низших степенях окисления (+1, +2, +3).

Комплексные соединения одно-, двух- и трехзарядных катионов *3d*-металлов. Различия в их устойчивости в водных растворах.

Особенности химии биогенных *d*-металлов, строение и свойства их важнейших соединений.

Особенности химии токсичных *d*-металлов.

Химические особенности *f*-металлов.



23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов

Положение в периодической системе. Под общим названием *переходные металлы* объединяют *d*- и *f*-элементы. Оно отражает две особенности этих элементов: во-первых, все они — металлы, во-вторых, они занимают в периодической таблице переходное положение между начинающими каждый период *s*-элементами и заканчивающими его *p*-элементами.

Как видно из длиннопериодного варианта периодической системы (см. второй форзац), в четвертом и пятом периодах располагаются соответственно первый и второй ряды переходных элементов (*3d*- и *4d*-металлы). Каждый из них состоит из десяти *d*-металлов. В шестом и седьмом периодах, помимо десяти *d*-металлов, располагается по 14 *f*-металлов. Между *s*- и *p*-элементами в шестом и седьмом периодах находится, таким образом, по 24 переходных металла. Это соответственно *5d*- и *4f*-металлы и *6d*- и *5f*-металлы.

Особенно большая близость физических и химических свойств объединяет *4f*- и *5f*-металлы в отдельные семейства, на-

зываются *лантаноидами* и *актиноидами*. Лантаноиды по химическим свойствам подобны лантану La, а актиноиды — актинию Ac. Лантаноиды вместе с лантаном La, скандием Sc и иттрием Y называют также *редкоземельными элементами* (РЗЭ). Лантан и актиний — *d*-элементы. В их атомах начинается заполнение соответственно *5d*- и *6d*-подуровней. Лантаноиды и актиноиды, следуя за лантаном и актинием, вклиниваются в *5d*- и *6d*-металлы.

В обоих вариантах периодической системы, представленных на форзацах учебника, *d*-элементы образуют не десять, а восемь подгрупп. По традиции число подгрупп *d*-элементов (побочных или В-подгрупп) равно числу подгрупп, образованных *s*- и *p*-элементами (главных или А-подгрупп). Для этого в каждом ряду *d*-элементов выделяют так называемые триады, в которые включают элементы *семейства железа* (железо Fe, кобальт Co, никель Ni) и *платиновые металлы* (рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt). Эти девять элементов, а также полученные искусственным путем хассий Hs, мейтнерий Mt и дармштадтий Ds входят в состав VIIIВ-подгруппы.

Распространение в природе. Всего известно 68 переходных элементов, в том числе *40d*- и *28f*-элементов (табл. 23.1). В земной коре в больших или меньших количествах содержатся *30d*- и *18f*-элементов. Остальные 20 переходных элементов получены искусственно. Все их изотопы обладают малыми периодами жизни и в земной коре отсутствуют.

Состав атомов. Вследствие сходства в строении внешних электронных оболочек атомов переходные элементы близки по свойствам. Однако эта близость относительна, так как и физические, и химические свойства *d*- и *f*-металлов все же очень разнообразны. Степень сходства и мера разнообразия переходных металлов демонстрируется уже первым переходным рядом — *3d*-металлами, обладающими наиболее своеобразными характеристиками.

Свойства *d*-металлов являются прежде всего следствием строения их валентных электронных оболочек. Их валентные *4s*- и *3d*-подуровни мало различаются энергетически, и это приводит к некоторым особенностям в порядке заполнения *4s*- и *3d*-подуровней. Конфигурации с заполненным наполовину



и полностью заполненным *3d*-подуровнем

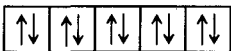


Таблица 23). Распространенность d- и f-элементов в земной коре (в % по массе)

(Полужирным шрифтом отмечены элементы с распространенностью $10^{-3}\%$ и выше. Прочерк означает полное отсутствие элемента в земной коре.)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	4,65	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	[111]	[112]
$6 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	—	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-15}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—

т. е. конфигурации $3d^5$ и $3d^{10}$, обладают повышенной энергетической устойчивостью. В атоме хрома $3d$ -подуровень заполнен не четырьмя, а пятью электронами, причем один из $4s$ -электронов «проваливается» на $3d$ -подуровень. Точно так же свободный атом меди имеет конфигурацию валентных подуровней $3d^{10}4s^1$, а не $3d^93s^2$. Устойчивость этих конфигураций проявляется в свойствах свободных атомов, ионов и химических соединений.

Элементное состояние. Особенности валентных оболочек $3d$ -металлов сильно сказываются на структуре и физических свойствах их кристаллов, и, разумеется, на всех свойствах этих металлов. Участие d -подуровней в образовании металлических связей проявляется в существовании у каждого из атомов металла большого числа соседних атомов, с которыми он связан металлическими связями. Большинство переходных металлов поэтому имеет плотноупакованные структуры и притом часто не одну, а две структуры с очень близкими энергиями.

Различие энергий атомизации является причиной того, что механические, электрические, тепловые и другие свойства $3d$ -металлов изменяются в первом переходном ряду очень характерным образом. Проиллюстрируем это на двух характерис-

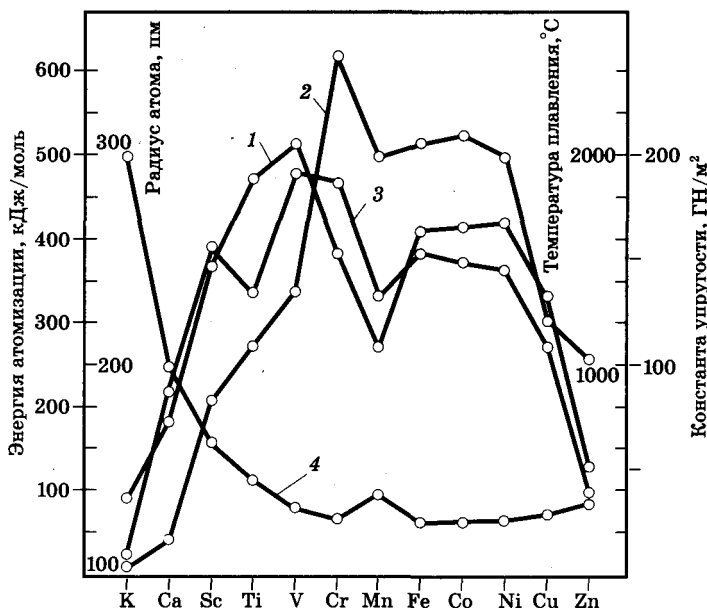


Рис. 23.1. Зависимость энергий атомизации (1), констант упругости (2), температур плавления (3) и радиусов атомов (4) от порядкового номера металла

тиках металлов — их упругости и температурах плавления. Заполнение $3d$ -подуровня электронами сначала сопровождается постепенным ростом энергии атомизации (рис. 23.1), которая у d -металлов значительно выше, чем у s -элементов: калия и кальция. В ряду K, Ca, Sc, Ti, V наблюдается постепенное нарастание констант упругости, которые характеризуют способность металла восстанавливать свою форму при сжатии и растяжении подобно пружине. Параллельно с изменением энергии атомизации в том же ряду увеличивается температура плавления металлов. После хрома в первом переходном ряду число электронов на валентных оболочках становится слишком большим, и металлические связи и механическая упругость кристаллических металлов медленно ослабевают. У меди и цинка упругость и температуры плавления резко падают. В результате упругость и температуры плавления повторяют характерную кривую изменения энергии атомизации $3d$ -металлов. Такие свойства, как электрическая проводимость и теплопроводность, тесно связанные с энергией связи в металлах, образуют очень близкие кривые. Но еще примечательнее то, что графики, изображенные на рис. 23.1, почти точно воспроизводят аналогичные зависимости для $4d$ - и $5d$ -металлов.

Металлы — биогенные микроэлементы. Необходимые для живых организмов металлы, содержание которых в живом веществе не превышает $10^{-3}\%$, называют жизненно необходимыми или биогенными микроэлементами. К биогенным микроэлементам из d -металлов относят **марганец Mn, кобальт Co, медь Cu, цинк Zn, молибден Mo** и в меньшей мере **ванадий V** и **хром Cr**.

Металлы-микроэлементы должны обладать определенными свойствами:

- они должны быть достаточно распространенными и достаточно рассеянными, т. е. быть доступными для усвоения из почв и природных вод в любых регионах планеты;
- они должны обладать изменчивостью химических свойств: образовывать комплексы с различными координационными сферами и различными донорными атомами, иметь различные степени окисления сравнимой устойчивости и легко переходить из одной степени окисления в другую.

Эти качества, выраженные у микроэлементов в различной степени, позволяют им в целом выполнять в составе биологически активных соединений реакции и процессы следующих важнейших для клетки типов:

- ферментативный катализ реакций синтеза;
- ферментативный катализ реакций клеточной энергетики;

- процессы переноса электронов, ионов, молекул и молекулярных фрагментов;

- регулирование активности механизмов и систем клетки.

Химические свойства. Важнейшими среди них являются следующие особенности, позволяющие рассматривать *d*-металлы как единую группу:

- все *d*-элементы — металлы, отличающиеся от *s*-металлов меньшей восстановительной способностью и иногда химической инертностью;

- для большинства *d*-элементов характерно проявление двух или нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большое число окислительно-восстановительных реакций;

- многие *d*-элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, а в низших — слабо основные;

- самой характерной особенностью *d*-металлов является способность образовывать очень разнообразные комплексные соединения, многие из которых устойчивы в водных растворах;

- в отличие от соединений *s*-металлов большинство соединений *d*-элементов обладает характерными окрасками.

Большая часть этих особенностей будет рассмотрена в следующих разделах, здесь же изложены общие причины, вызывающие эти особенности.

Первые энергии ионизации, электроотрицательности, металлические и ионные радиусы *3d*-металлов изменяются в узких пределах (табл. 23.2). Хотя табл. 23.2 демонстрирует близость свойств лишь для *3d*-металлов, характеристики *4d*- и *5d*-металлов почти полностью умещаются в интервалы числовых значений, приведенные в табл. 23.2. При этом свойства элементов, расположенных в каждой из В-подгрупп, особенно близки.

Сравнение характеристик *3d*-металлов с одноименными характеристиками кальция показывает, что у *3d*-металлов меньше металлические и ионные радиусы и заметно выше энергии ионизации и электроотрицательности. Поэтому естественна гораздо меньшая восстановительная способность *3d*-металлов, которая находит выражение в более положительных значениях стандартных электродных потенциалов.

У большинства *d*-металлов известны многие степени окисления. В табл. 23.3 приведены положительные степени окисления *3d*-металлов. Аналогичные таблицы могут быть построены и для *4d*- и *5d*-металлов, но они мало отличаются от приводимой.

Таблица 23.2. Характеристики свойств 3d-металлов, кальция и галлия

Свойства	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Энергия ионизации I_1 , кДж/моль	590	631	658	650	652	716	759	758	736	745	906	579
Электроотрицательность	1,0	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	2,0	1,65	1,81
Металлический радиус, пм	197	161	145	131	125	137	124	125	125	128	133	122
Ионный радиус катиона M^{2+} , пм	114	—	100	79	82	83	78	74,5	69	73	75	—
Ионный радиус катиона M^{3+} , пм	—	74,5	81	64	61,5	64,5	64,5	61	—	—	—	76
E° полуреакции $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M, B$	-2,79	—	-1,63	-1,18	-0,92	1,17	-0,44	-0,28	-0,23	0,34	0,76	—
E° полуреакции $M^{3+} + 3e^- \rightarrow M, B$	—	-2,08	—	-0,87	-0,74	—	-0,037	+0,33	—	—	—	-0,53

Таблицы-диаграммы типа 23.3 обладают определенными, общими для всех *d*-металлов особенностями:

- существуют не все возможные степени окисления. У железа Fe — элемента VIIIВ-подгруппы достигается наибольшая для 3*d*-элементов степень окисления +8. У 4*d*- и 5*d*-элементов максимальную степень окисления +8 также имеют элементы VIIIВ-подгруппы рутений Ru и осмий Os;

- некоторые электронные конфигурации и соответствующие им степени окисления обладают повышенной устойчивостью. Так, устойчивы все высшие для каждого из 3*d*-металлов степени окисления от Sc(III) до Mn(VII). Кроме того, устойчивы степени окисления +2 всех 3*d*-металлов, начиная с Mn²⁺ и до Zn²⁺ включительно, а также степени окисления +3 для Sc, Cr, Fe. Таблица 23.3 показывает, что устойчивые степени окисления 3*d*-металлов образуют две группы: высшие (+4, +5, +6, +7) и низшие (+2, +3) степени окисления.

Высшие степени окисления. Начиная с VB-подгруппы высшие степени окисления переходных металлов стабилизируются только в соединениях с кислородом и фтором. Кислород образует с переходными металлами не только одинарные σ-связи, как фтор, но и кратные связи с перекрыванием вакантных *d*-орбиталей металла. Эти связи прочнее, чем одинарные связи с фтором, и поэтому высшие оксиды устойчивее, чем высшие фториды.

В высших степенях окисления переходные металлы теряют все валентные *s*- и *d*-электроны. Вместе с ними в определенном смысле утрачиваются и специфические свойства *d*-металлов. Со-

Таблица 23.3. Известные и устойчивые степени окисления металлов первого переходного ряда

(Подчеркнуты одной чертой наиболее устойчивые степени окисления, а двумя чертами — устойчивые в отсутствие кислорода или воды.)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+1			+1		+1	+1	+1	<u>+1</u>	
+2	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	+3	
	<u>+4</u>	<u>+4</u>	+4	<u>+4</u>	+4	+4	<u>+4</u>		
		<u>+5</u>	+5	+5		+5			
			<u>+6</u>	<u>+6</u>	+6				
				+7					
					+8				

единения, содержащие переходные металлы в высших степенях окисления, по своим физическим и химическим свойствам очень схожи с аналогичными соединениями *p*-элементов тех же групп. Эта аналогия очень наглядно видна из сравнения физических и химических свойств высших оксидов *p*-элементов третьего периода и *3d*-элементов (табл. 23.4). Высшие оксиды *3p*- и *3d*-элементов физически существенно различаются только цветом: оксиды *3p*-элементов бесцветны, а оксиды *3d*-элементов окрашены, начиная с V_2O_5 . Структурные же их характеристики очень близки. Близкими оказываются их агрегатные состояния и способность переходить в парообразное состояние.

Таблица 23.4. Физические свойства высших оксидов *3p*- и *3d*-элементов

Характеристика	Группа периодической системы				
	III	IV	V	VI	VII
<i>3p</i>-элементы					
Формула оксида	Al_2O_3	SiO_2	$\gamma\text{-}P_4O_{10}$	SO_3	Cl_2O_7
Структура	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл из тетраэдров PO_4	Молекулярная жидкость	Молекулярная жидкость
Температура плавления, °C	2072	1710	580	17	4
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
<i>3d</i>-элементы					
Формула оксида	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
Структура	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл из октаэдров VO_6	Легко сублимируемое кристаллическое вещество	Молекулярная жидкость
Температура плавления, °C	2300	1870	685	197	6
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Оранжевый	Красный	Зеленый

Сходство в химических свойствах оксидов *Zr*- и *Zd*-элементов еще больше: аналогичны формулы оксидов, соответствующих им гидроксидов, кислот и солей; с ростом порядковых номеров элементов кислотные и окислительные свойства быстро нарастают, а склонность к образованию полимеров уменьшается. Эти изменения происходят так, что аналогичные пары соединений *Zr*- и *Zd*-элементов имеют совпадающие или близкие качественные характеристики (табл. 23.5).

В подгруппах свойства соединений *d*-элементов с высшими степенями окисления изменяются слабее, чем в переходном ряду.

Низшие степени окисления. Соединения *Zd*-металлов в их низших степенях окисления с водородом, бором, углеродом, азотом, кремнием и фосфором, как правило, обладают необычными стехиометрией и кристаллической структурой. Их химия представляет интерес в специальных областях, таких, как новая керамика, и здесь рассматриваться не будет. Из бинарных соединений наибольшее общее значение имеют оксиды, сульфиды и галогениды, а также их производные.

Оксиды, гидроксиды и галогениды. Оксиды и галогениды *Zd*-металлов отвечают стехиометрическим формулам MO , M_2O_3 , MG_2 и MG_3 и изредка M_2O и MG .

Оксиды MO образуют все *Zd*-металлы, кроме скандия. Это кристаллические тугоплавкие вещества. Их окраска чаще всего черная или темная с оттенками, ZnO — белый. Они нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. Их получают прокаливанием гидроксидов $M(OH)_2$ или солей летучих кислот, прежде всего карбонатов MCO_3 .

Гидроксиды $M(OH)_2$ в момент получения — рыхлые студенистые вещества, имеющие разнообразную окраску. Их получают из растворов солей при добавлении сильных оснований. При

Таблица 23.5. Химические свойства высших оксидов *Zr*- и *Zd*-элементов

Характерные соединения и их свойства	Группа периодической системы				
	III	IV	V	VI	VII
<i>Zr</i>-элементы					
Оксид	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Гидроксид или кислота	$Al(OH)_3$	$SiO_2 \cdot xH_2O$	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$

Характерные соединения и их свойства	Группа периодической системы				
	III	IV	V	VI	VII
Зр-элементы					
Кислотно-основные свойства	Амфотерное основание	Очень слабая кислота	Слабая кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота
Соль гидроксида или кислоты с NaOH	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	Na_2SiO_3	Na_3PO_4	Na_2SO_4	NaClO_4
Окислительно-восстановительные свойства	Не выражены	Не выражены	Очень слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Полимерные формы	Полимер $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Мета-кремниевые кислоты $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$	Мета- и полифосфорные кислоты	Димер $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Нет
Зd-элементы					
Оксид	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Гидроксид или кислота	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	H_3VO_4 не выделена	H_2CrO_4	HMnO_4
Кислотно-основные свойства	Амфотерное основание	Амфотерное основание	Слабая кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота
Соль, образуемая гидроксидом и кислотой с NaOH	$\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$	Na_2TiO_3	Na_3VO_4	Na_2CrO_4	NaMnO_4
Окислительно-восстановительные свойства в водном растворе	Не выражены	Не выражены	Слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Существующие полимерные формы	Полимер $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Полимер $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Мета- и поливанадиевые кислоты	Димер $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Нет

длительном выдерживании многие гидроксиды *d*-элементов приобретают кристаллическую структуру. *Гидроксиды переходных металлов, имеющие состав $M(OH)_2$, — чаще всего нерастворимые в воде слабые основания.* Гидроксиды меди $Cu(OH)_2$ и цинка $Zn(OH)_2$ амфотерны. Гидроксиды марганца $Mn(OH)_2$, никеля $Ni(OH)_2$, кобальта $Co(OH)_2$, меди $Cu(OH)_2$ и цинка $Zn(OH)_2$ легко растворяются в концентрированных растворах аммиака с образованием комплексных соединений, в которых молекулы NH_3 играют роль лигандов.

Оксиды M_2O_3 образуют все *3d*-металлы, за исключением никеля и цинка. Устойчивы Sc_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Их также получают из солей осаждением гидроксидов $M(OH)_3$ и последующим прокаливанием. Они представляют собой темные с оттенками или черные кристаллические вещества, нерастворимые в воде и растворимые в кислотах.

Разнообразные по цвету аморфные студенистые гидроксиды $M(OH)_3$ образуются при добавлении растворов сильных оснований или аммиака к растворам солей, содержащим катионы M^{3+} . Некоторые из них проявляют амфотерные свойства и легко растворяются не только в растворах кислот, но и в растворах сильных оснований. Гидроксиды металлов, у которых степень окисления +3 неустойчива, легко окисляются.

Безводные галогениды MG , MG_2 и MG_3 *3d*-металлов — соли, обладающие разнообразными окрасками, которые в большинстве случаев резко изменяются при образовании кристаллогидратов и растворении в воде вследствие образования координационных сфер, включающих разное число молекул воды и галогенид-ионов.

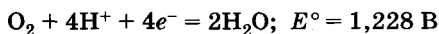
Аквакатионы. В водных растворах вследствие сильной гидратации небольших по размерам двух- и трехзарядных катионов *d*-элементов, сопровождающейся образованием двух гидратных оболочек, образуются аквакатионы, представляющие собой комплексные катионы, лигандами в которых служат молекулы воды первичной гидратной оболочки.

Устойчивость водных растворов, содержащих гидратированные катионы *d*-металлов, определяется одновременным протеканием двух процессов: гидролиза и окислительно-восстановительных реакций с водой и растворенным в ней кислородом.

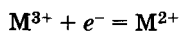
Гидролиз по катиону происходит тем в большей степени, чем меньше радиус негидратированного катиона и чем больше его

заряд. В результате гидролиза по катиону растворы солей имеют кислую реакцию.

Многие соединения, содержащие переходные металлы в низких степенях окисления, могут окисляться растворенным в воде кислородом. Окислительные свойства кислорода в кислых растворах солей переходных металлов определяются протеканием полуреакции:



В то же время некоторые катионы M^{3+} , отличающиеся высокими значениями стандартного окислительно-восстановительного потенциала для полуреакции



сами могут окислять воду до кислорода.

В приведенной ниже схеме охарактеризована устойчивость низших степеней окисления $3d$ -металлов: устойчивые степени окисления подчеркнуты, прочерк в схеме означает, что соответствующая степень окисления встречается крайне редко или вообще неизвестна:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
—	—	—	—	—	—	+1	—	+1	—
—	+2	+2	+2	<u>+2</u>	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
<u>+3</u>	+3	+3	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	+3	+3	—	—

Из этой схемы видно, что в содержащей растворенный кислород воде устойчивы 8 катионов $3d$ -элементов: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . Катионы Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} проявляют свойства сильных восстановителей, а катионы Mn^{3+} , Co^{3+} и Ni^{3+} — сильных окислителей. Fe^{2+} — слабый восстановитель, а Fe^{3+} — слабый окислитель. Два катиона — Ti^{3+} и V^{3+} — могут быть и окислителями и восстановителями.

Устойчивые аквакатионы $3d$ -металлов играют ключевую роль в неорганической и бионеорганической химии этих элементов. Их общие характеристики, а также характеристики катионов Co^{3+} и Fe^{2+} приведены в табл. 23.6. Из нее исключен не имеющий биологического значения Sc^{3+} .

Как видно из табл. 23.6, координационная сфера первичной гидратной оболочки почти у всех катионов имеет координационное число 6. У катионов $\text{Cr}^{3+}(d^3)$, $\text{Mn}^{2+}(d^5)$, $\text{Fe}^{3+}(d^5)$, $\text{Ni}^{2+}(d^8)$

Таблица 236. Характеристики некоторых гидратированных катионов 3d-металлов

Характеристика	Гидратированные катионы								
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺
Электронная конфигурация	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ⁹	<i>d</i> ¹⁰	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
$\Delta G_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-1901	-1971	-2043	-2115	-2134	-2083	-4610	-4460	—
Среднее время жизни координированных молекул воды, с	$8,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-5}$	2×10^{-9}	$1,5 \times 10^{-8}$	10^5	$1,2 \times 10^{-2}$	10^5
Координационное число первичной гидратной сферы	6	6	6	6	4	6	6	6	6
Цвет аквакомплекса	Бледно-розовый	Светло-зеленый	Розовый	Зеленый	Синий	Бесцветный	Сине-фиолетовый	Светло-фиолетовый	Синий

и Zn²⁺(*d*¹⁰) координационные сферы строго октаэдрические, неискаженные. У катионов Fe²⁺(*d*⁶), Co³⁺(*d*⁶) и Co²⁺(*d*⁷) октаэдрические конфигурации слабо искажены. По одной из трех декартовых осей координат две молекулы удалены от катионов на несколько большее расстояние, чем остальные четыре молекулы H₂O по двум другим координатам. Наконец, у катиона Cu²⁺ с *d*⁹-конфигурацией электронов это удаление двух из шести молекул H₂O настолько велико, что аквакатион меди можно считать плоским квадратом (рис. 23.2).

Различие координационных сфер гидратированных катионов 3d-металлов определяет различную устойчивость и энергии гидратации. $\Delta G_{\text{гидратации}}$ имеет предсказываемый теорией кристаллического поля для двухзарядных катионов максимум, приходящийся на катион Cu²⁺. Различия в строении координационных сфер сильно сказываются на среднем времени жизни молекул H₂O в аквакатионах. При сравнимых энергиях гидрата-

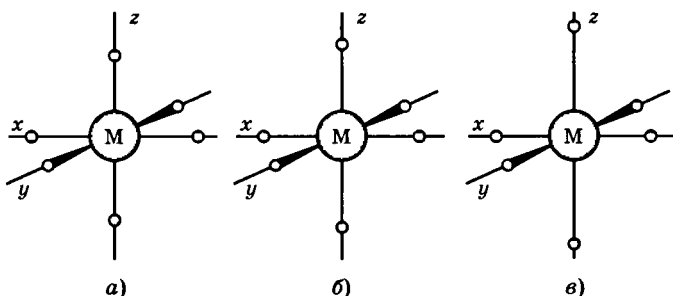


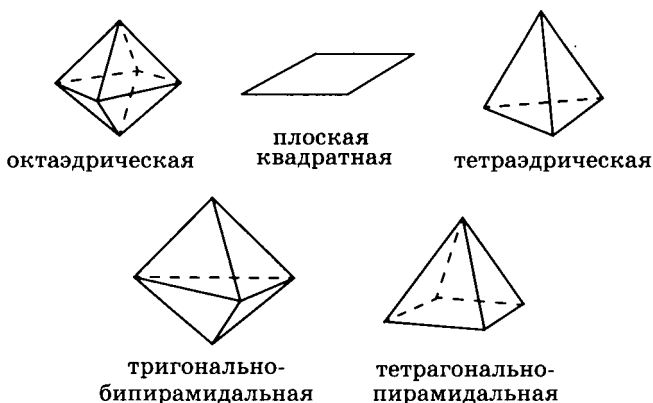
Рис. 23.2. Октаэдрические координационные сферы:
a — правильный октаэдр; *б* — слабо искаженный октаэдр; *в* — сильно искаженный октаэдр

ции все двухзарядные катионы имеют очень большие скорости обмена координированной воды, и эта скорость закономерно уменьшается в последовательности Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , что соответствует усилению взаимодействия катиона с водой при уменьшающемся радиусе катиона. У катиона Cu^{2+} , однако, эта скорость резко возрастает, так как две удаленные молекулы H_2O связаны с катионом много слабее. У катиона Fe^{3+} с электронной конфигурацией d^5 , несмотря на заряд $+3$, небольшой радиус и очень большую энергию гидратации, скорость обмена воды сохраняется довольно большой. У катионов же $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ при небольших отличиях в радиусах и энергиях гидратации из-за конфигураций d^3 и d^6 скорости обмена падают так сильно, что эти два гидратированных катиона становятся кинетически инертными, т. е. они обменивают воду своих координационных сфер очень медленно (и другие лиганды тоже).

Способность быстро обменивать воду и лиганды — необходимое условие кинетической эффективности ферментов, незаменимой составной частью которых являются катионы некоторых d -элементов. Обмен лигандов чаще всего происходит путем отщепления одной молекулы воды, это дает возможность другому лиганду занять вакантное координационное место.

Двух- и трехзарядные аквакатионы $3d$ -металлов существуют в водных растворах и в кристаллогидратах многих солей, таких, как: хлориды, бромиды, иодиды, нитраты и соли других однозарядных анионов, а также сульфаты. Эти соли, как правило, хорошо растворяются в воде. Помимо растворимых существует большое число малорастворимых солей $3d$ -металлов с анионами многоосновных кислот, например карбонаты, очень разнообразные силикаты, сульфиды, фосфаты и т. п.

Комплексные соединения. Катионы $3d$ -металлов образуют координационные сферы, которые имеют следующие конфигурации:



Типичные для различных катионов координационные сферы показаны в табл. 23.7. Для многих катионов характерно существование геометрически различных координационных сфер. Этот факт очень важен, так как координационные сферы, имеющие разную форму, но примерно одинаковую устойчивость легко обмениваются лигандами. Это одна из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений d -элементов.

Геометрия координационных сфер комплексных соединений d -элементов, энергии их связей и устойчивость в водных растворах, а также другие их характеристики определяются природой катионов и лигандов.

Природа катиона проявляется в трех факторах: величине заряда катиона, его радиусе и его электронной конфигурации.

С увеличением заряда катиона резко возрастает прочность координационных сфер в водных растворах, что проявляется в увеличении числовых значений констант устойчивости (в табл. 23.8 приведены логарифмы этих величин $\lg K_{уст}$). Для примера можно сравнить константы устойчивости координационных сфер катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Уменьшение ионного радиуса комплексообразователя также способствует повышению устойчивости комплексного соединения, что хорошо прослеживается в ряду катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Влияние электронной конфигурации, объясняемое теорией кристаллического поля, наглядно проявляется в ряду Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , в котором наибольшей устойчивостью обладают координационные сферы катиона Cu^{2+} , имеющего электронную конфигурацию d^9 .

Таблица 237. Часто встречающиеся координационные сферы катионов 3d-металлов

Координационные числа	Катионы, их электронные конфигурации и координационные сферы								
	Катионы M ²⁺								
	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
6									
5									
4									
	Катионы M ³⁺								
	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Cu ³⁺	
	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	
6									
5									
4									

Повышенную устойчивость координационной сфере придают также бидентатные и полидентатные лиганды (оксалат-ионы, этилендиаминтетраацетат-ионы и анионы аминокислот). Прочность комплексных соединений с анионами аминокислот возрастает в ряду: глицин, гистидин, цистеин.

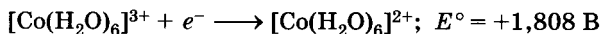
Существенное свойство координационных сфер двухзарядных катионов 3d-металлов — кинетическая лабильность, т. е. большая скорость их образования и диссоциации. Координационные сферы двухзарядных катионов с монодентатными O- и N-донорными лигандами обычно обменивают лиганды на молекулы воды за доли секунды. Наличие у катиона электронных конфигураций d³ или d⁶ и специфика лиганда могут сильно снизить скорость диссоциации внутренней координационной сферы в воде. Например, широко применяемые гексацианоферраты(II) и(III) — [Fe(CN)₆]⁴⁻ и [Fe(CN)₆]³⁻ — проявляют кинетиче-

Таблица 238. Устойчивость координационных сфер катионов 3d-металлов

Характеристика	Катион M^{z+}								
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺
Электронная конфигурация	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	d^3	d^5	d^6
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
$\lg K[M(OH)]^{(z-1)+}$	3,3	3,9	4,4	4,6	6,47	4,4	10,1	11,87	—
$\lg K[M(NH_3)]^{z+}$	0,8	1,4	2,11	2,79	4,15	2,37	—	—	7,3
$\lg K[M(C_2O_4)]^{(z-2)+}$ (один хелатный цикл)	3,82	3,05	4,7	5,3	6,7	4,85	5,34	9,4	—
$\lg K[M(ЭДТА)]^{(4-z)-}$ (пять хелатных циклов)	13,5	14,4	16,1	18,4	18,9	16,6	23,4	24,23	40,6
$\lg K[M — \text{глицин}]^{(z-1)+}$ (один хелатный цикл)	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52	—	—	—
$\lg K[M — \text{гистидин}]^{(z-1)+}$ (два хелатных цикла)	3,2	—	6,7	8,4	10,1	6,3	—	—	—
$\lg K[M — \text{цистеин}]^{(z-1)+}$ (один хелатный цикл)	5,8	7,7	9,4	10,8	—	9,2	—	18	—

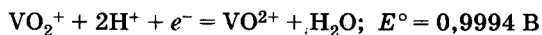
скую инертность вследствие образования очень прочных связей катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с цианид-ионом CN^- , являющимся С-донорным лигандом.

Образование донорно-акцепторных связей повышенной прочности характерно также для катионов Cr^{3+} и Co^{3+} . Прочность этих связей стабилизирует неустойчивую степень окисления +3 катиона Co^{3+} , который благодаря этому образует большое число устойчивых комплексных соединений. Это видно из резкого различия стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем, состоящих из комплексных катионов, в которых комплексообразователями служат катионы Co^{3+} и Co^{2+} , а лигандами — молекулы воды и аммиака:



Аквацион $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ — сильный окислитель, он легко окисляет воду до кислорода. Катион гексамминкобальта(III) устойчив в водных растворах.

Соединения ванадия(V). Соединения ванадия в максимальной для него степени окисления +5 проявляют окислительные свойства. Например, для существующего в кислой среде катиона диоксованадия(V) VO_2^+ характерно большое положительное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала:



При нагревании кислых растворов, содержащих катионы VO_2^+ , в виде осадка выделяются имеющие переменный состав гидраты $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Пентаоксид диванадия [оксид ванадия(V)] V_2O_5 — кислотный оксид. Его водный раствор имеет кислую реакцию, он взаимодействует с сильными основаниями с образованием *ванадатов*. В сильнощелочных растворах существует имеющий форму тетраэдра ортованадат-ион VO_4^{3-} . При подкислении растворов, содержащих ортованадат-ионы, происходит их конденсация, в результате которой образуются ионы $V_{10}O_{28}^{6-}$, а при длительном хранении и нагревании выпадают осадки *поливанада-тов*, имеющих сложный состав (например, KV_3O_8 или $K_3V_5O_{14}$) и слоистую структуру. При кипячении раствора, содержащего анион VO_4^{3-} , образуются *метаванадат-ионы* $(VO_3)_n^{n-}$, которые имеют цепочечную структуру. В целом тип образующегося ванадата зависит от температуры и кислотности раствора.

Ванадий в природе. В настоящее время не доказано, что ванадий является жизненно необходимым элементом для высших растений. Однако он необходим для роста и развития некоторых бактерий и служит стимулятором процесса фотосинтеза в зеленых водорослях. Предполагают, что он может частично замещать молибден в качестве переносчика азота при его фиксации клубеньковыми бактериями. В поверхностных пресных водах ванадий присутствует главным образом в виде $VO_2(OH)_2^-$. Гуминовые и фульвокислоты восстанавливают ванадий до катиона ванадила VO^{2+} и связывают его в комплексные соединения, в которых донорными атомами служат атомы кислорода карбоксильных и фенолгидроксильных групп, а также атомы азота. Растения легко поглощают растворимые соединения ванадия. В растениях ванадий присутствует в виде VO^{2+} . Ванадий в степени окисления +5 может быть ингибитором ферментов. В организмах человека и животных ванадий находится в основном внутри клеток в виде катиона VO^{2+} , связанного различными внутриклеточными лигандами, главным образом фосфат-ионами.

При нормальном содержании ванадия в почвах случаи его фитотоксичности не отмечены, однако в экспериментах показано, что при повышенных концентрациях он крайне опасен для высших растений. В повышенных концентрациях соединения ванадия токсичны для человека, теплокровных животных и гидробионтов и проявляют мутагенные свойства.

Однако в последние годы установлено, что *в очень небольших концентрациях ванадий является жизненно необходимым микроэлементом для человека и животных*. Дневная потребность в ванадии составляет 6—63 мкг. Недостаток ванадия вызывает замедление роста у детей и молодняка животных, аномалии скелета, ускоренное развитие атеросклероза и диабета, уменьшение противоопухолевого иммунитета, снижение способности к воспроизводству и повышенную смертность потомства. Тем не менее использование препаратов, содержащих соединения ванадия, категорически запрещено беременным женщинам, так как доказано, что этот элемент может быть токсичным для плода и вызывать уродства.

23.3. Хром и молибден

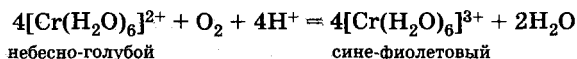
Хром Cr, молибден Mo, а также вольфрам W и сиборгий Sg образуют VIB-подгруппу периодической системы. Хром и молибден обладают биологической активностью, поэтому ниже описаны свойства этих элементов. Вольфрам по химическим свойствам очень близок к молибдену, но в отличие от него не является жизненно необходимым микроэлементом, поэтому особенности его свойств здесь не рассмотрены. Сиборгий — искусственно синтезированный элемент с атомным номером 106. Получены соединения, подтверждающие сходство его химических свойств со свойствами других элементов VIB-подгруппы: это устойчивые летучий диоксид-дихлорид сиборгия SgO_2Cl_2 и сиборгат-ион SgO_4^{2-} .

Хром. Это голубовато-белый, твердый, блестящий металл. Благодаря яркому блеску, высокой устойчивости к коррозии и истиранию его широко используют для нанесения защитно-декоративных хромовых покрытий.

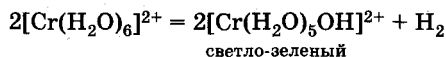
При обычных температурах хром устойчив к окислению кислородом воздуха и к воздействию воды. При нагревании до 300 °С он сгорает в кислороде с образованием Cr_2O_3 , при высоких температурах реагирует с галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием и бором. Хром растворяется в хлороводородной и разбавленной серной кислотах. Концентрированные азот-

ная, ортофосфорная и хлорная кислоты пассивируют его. С растворами сильных оснований хром не реагирует.

Соединения хрома(II). Как и у ванадия в степени окисления +2, соединения Cr^{2+} — сильные восстановители. Они неустойчивы в присутствии воды и кислорода. Например, октаэдрический аквакатион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющий электронную конфигурацию d^6 , в растворах быстро окисляется кислородом:

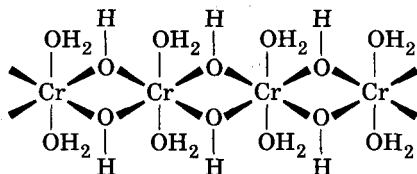


В отсутствие кислорода он медленно восстанавливает воду с выделением водорода:



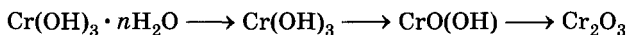
Соединения хрома(III). В отличие от ванадия соединения хрома в степени окисления +3 наиболее устойчивы.

Октаэдрический аквакатион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в котором хром имеет электронную конфигурацию d^5 , существует только в кристаллических солях и в кислых растворах. При добавлении щелочей к растворам солей Cr^{3+} образуется малорастворимый студенистый осадок гидратированного гидроксида хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это вещество — полимер с гидроксильными мостиками между атомами хрома:



Его цвет (голубой, зеленый или фиолетовый) и химическая активность определяются условиями осаждения. Гидроксид хрома(III) — амфотерное основание. Он взаимодействует как с растворами кислот с образованием аквакатионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, так и с растворами щелочей с образованием гексагидроксохромат(III)-ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ зеленого цвета.

Обезвоживание $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно упрощенно описать следующей схемой:

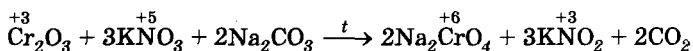


Триоксид дихрома [оксид хрома(III)] Cr_2O_3 — порошок зеленого цвета. Он малоактивен в химическом отношении: не рас-

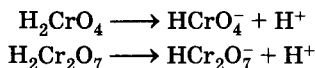
творяется в воде, не взаимодействует с растворами щелочей и очень медленно реагирует с сильными кислотами. Его используют для получения металлического хрома, в качестве пигмента для стекла и керамики и для изготовления полировальных паст.

Катион Cr^{3+} образует прочные координационные сферы со многими монодентатными лигандами, в том числе с тиоцианат-ионами SCN^- , фторид-ионами F^- , молекулами аммиака NH_3 , а также с разнообразными полидентатными лигандами. Все эти координационные сферы кинетически инертны: они медленно образуются и медленно диссоциируют. Для Cr^{3+} характерно образование многоядерных комплексов, в которых SCN^- и NH_2^- могут служить мостиками между атомами хрома.

Соединения Cr^{3+} — слабые восстановители и слабые окислители. Действуя очень сильными восстановителями, можно осуществить превращение $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$. При взаимодействии с сильными окислителями, соединения Cr^{3+} окисляются с образованием веществ, содержащих хром в степени окисления +6. Например, при сплавлении Cr_2O_3 с нитратом калия и карбонатом натрия образуется хромат натрия:

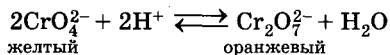


Соединения хрома(VI). Важнейшие среди них *хроматы* — соли хромовой кислоты H_2CrO_4 . В растворе существует равновесие между хромовой и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислотами. Обе кислоты существуют только в водных растворах и обе сильные по первой ступени диссоциации:



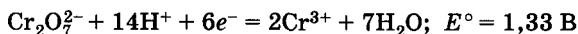
По второй ступени они диссоциируют как слабые кислоты.

Хроматы щелочных металлов и магния хорошо растворимы в воде. Их растворы имеют щелочную реакцию из-за гидролиза по аниону. В растворах солей хромовой кислоты существуют тетраэдрические *хромат-ионы* CrO_4^{2-} , устойчивые только при $\text{pH} > 7$. При подкислении растворов хроматов образуются дихроматы:



Дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ состоит из двух тетраэдров CrO_4 , соединенных общим атомом кислорода. Хорошо растворимы в воде *дихроматы* щелочных, щелочно-земельных и большинства тяже-

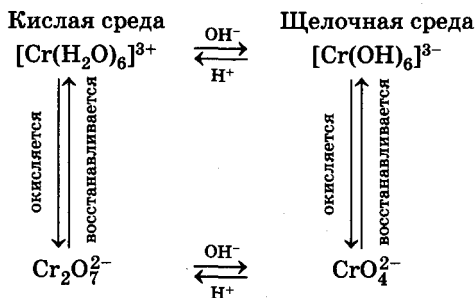
лых металлов. В кислых растворах дихроматы проявляют свойства сильных окислителей:



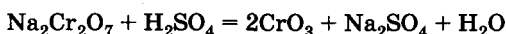
Хромовую смесь, состоящую из дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной серной кислоты, используют в химических лабораториях для мытья посуды. Хроматы в щелочной среде — более слабые окислители:



Обобщить окислительно-восстановительные свойства соединений хрома в степенях окисления +3 и +6 в кислой и щелочной средах можно при помощи следующей схемы:



При взаимодействии дихромата натрия с концентрированной серной кислотой образуется **триоксид хрома** CrO_3 :



Это гигроскопичное вещество темно-красного цвета, кристаллы которого состоят из цепей, образованных тетраэдрами CrO_4 . *Триоксид хрома — сильный окислитель и кислотный оксид*, при его растворении в воде образуются хромовая и дихромовая кислоты. Он очень токсичен.

Хром в природе. Хром необходим для жизнедеятельности человека и животных в очень малых количествах. В человеческом теле содержится примерно 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. Установлено его участие в метаболизме глюкозы и холестерина, по биологической роли он родственен инсулину. Биологически активное соединение хрома охарактеризовано как фактор толерантности глюкозы. Потребность в этом элементе составляет 500—200 мкг в сутки. Участие хрома в обмене веществ в растениях не доказано.

В природе наиболее распространенным минералом хрома является устойчивый к выветриванию **хромит** FeCr_2O_4 . Соединения хрома и металлический хром чрезвычайно широко исполь-

зуются в промышленности. Это приводит к загрязнению окружающей среды главным образом соединениями хрома в степенях окисления +3 и +6. В биологических системах и в почвах хром обычно восстанавливается до Cr^{3+} и образует при pH 7 инертные многоядерные комплексные соединения, менее токсичные и менее подвижные, чем соединения хрома(VI). Однако в водопроводной воде, содержащей окислители (хлор и озон), сравнительно малотоксичный Cr^{3+} окисляется с образованием более токсичных соединений хрома в степени окисления +6. Попадая в организм человека, соли хрома(VI) легко транспортируются в клетки, достигают ДНК и реагируют с ней, связывая фосфатные группы. В результате возникают генетические изменения, которые могут быть причиной образования опухолей. Таким образом, соединения хрома проявляют канцерогенные свойства. Имеются также данные о токсичности хрома для пастбищных животных в случае его высокого содержания в травах, обусловленного применением обогащенных этим металлом сточных вод. Симптомы фитотоксичности хрома проявляются в увядании надземной части и повреждении корневой системы растений.

Молибден. Это светло-серый тугоплавкий металл. Ему свойственно сочетание высокой твердости и жаропрочности, благодаря которому он незаменим в производстве высокотемпературных конструкционных материалов, используемых в авиационной, ракетной и атомной технике, а также в химическом машиностроении.

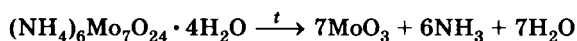
Химически молибден гораздо менее активен, чем хром. Он устойчив на воздухе при комнатной температуре. На холоду реагирует только с фтором. При высоких температурах окисляется кислородом до триоксида молибдена MoO_3 , взаимодействует с хлором, бромом, серой, азотом, углеродом и кремнием, образуя соответствующие бинарные соединения. Молибден не реагирует с водородом и иодом.

При обычных температурах на молибден не действуют разбавленные кислоты и растворы сильных оснований. Он очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой и расплавленными щелочами. Более энергично он взаимодействует со смесями кислот: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ («царская водка»), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

В отличие от хрома молибден проявляет единственную устойчивую степень окисления. Она равна +6. Существуют также соединения, в которых молибден имеет степени окисления от +2 до +5.

Соединения молибдена(VI). В водных растворах существуют тетраэдрические *молибдат-ионы* MoO_4^{2-} . В отличие от хромат-ионов CrO_4^{2-} *молибдат-ионы* — слабые окислители. При уменьшении pH сначала образуются гидромolibдат-ионы HMoO_4^- , а затем имеющие сложный состав и строение изополианионы: гептамолибдат-ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, тетрамолибдат-ион $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, октамолибдат-ион $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Почти все многоядерные кислородсодержащие ионы молибдена построены из октаэдров MoO_6 , соединенных ребрами (рис. 23.3). Все перечисленные анионы образуют соли, которые объединяют под общим названием *молибдаты*. Мономолибдаты щелочных металлов (например, Na_2MoO_4), аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и магнезия MgMoO_4 , хорошо растворимы в воде. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов.

При разложении тетрагидрата гептамолибдата аммония образуется **триоксид молибдена** MoO_3 — бесцветное с зеленоватым оттенком кристаллическое вещество:



Триоксид молибдена плохо растворяется в воде, взаимодействует с растворами сильных оснований и аммиака с образованием солей — молибдатов.

Молибденовая кислота не выделена. Однако при сильном подкислении растворов молибдатов получены соединения состава $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для молибдена характерно образование *гетерополисоединений*. Наиболее известные из них включают в свой состав гетерополианион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, который называется 40-оксододекамолибдо-

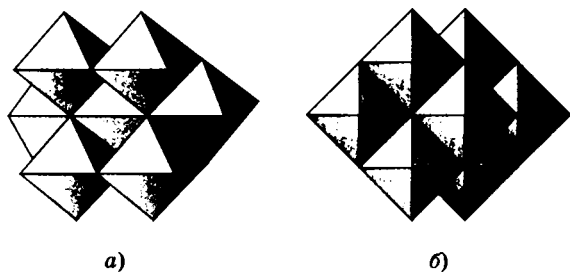


Рис. 23.3. Структуры многоядерных кислородсодержащих ионов молибдена: а — $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; б — $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

фосфат-ион. Сложное название говорит о том, что в его состав входят сорок атомов кислорода (40-оксо), 12 атомов молибдена (додекамолибдо) и один атом фосфора (фосфат). Этот гетерополион построен из 12 октаэдров MoO_6 , соединенных вершинами и ребрами таким образом, что в центре иона имеется тетраэдрическая полость, занятая атомом фосфора. Кроме фосфора, роль гетероатома могут играть атомы по меньшей мере еще 35 элементов. Образование желтого кристаллического осадка 40-оксо-додекамолибдофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ используется в аналитической химии для определения фосфат-ионов.

Молибден в природе. Молибден — жизненно важный микроэлемент для всех организмов. Он входит в состав ферментов нитрогеназы и нитратредуктазы, которые участвуют в фиксации азота и в восстановлении нитрат-ионов, а также присутствует в оксидазах. В ферментах молибден играет роль переносчика электронов.

Важнейший из минералов молибдена — молибденит MoS_2 . При выветривании молибденсодержащих горных пород выделяются молибдат-ионы MoO_4^{2-} , преобладающие в нейтральных и умеренно щелочных растворах, и гидромolibдат-ионы HMoO_4^- , существующие в кислых растворах.

По поведению в почвах молибден отличается от других микроэлементов. Его подвижность и соответственно доступность растениям в щелочных почвах выше, чем в кислых. В условиях кислых почв молибден часто становится труднодоступным для растений. При взаимодействии молибдат-ионов с гидроксидом железа(III) может образоваться малорастворимый молибдат железа(III) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (минерал такого состава называется молибдит).

Для повышения доступности молибдена проводят известкование почв и вносят молибденовые микроудобрения. В качестве молибденовых удобрений используют молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, молибдат аммония-натрия $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$, а также содержащие молибден отходы электроламповых и других производств. Их вносят в виде водного раствора или в смеси с макроудобрениями, например суперфосфатом. При внесении молибденовых удобрений, особенно для некорневой подкормки растений, следует учитывать токсичность этого элемента для животных.

Особенно большую потребность в молибдене испытывают азотфиксирующие микроорганизмы. Растения поглощают молибден в основном в виде молибдат-ионов. Интенсивность поглощения молибдена растениями возрастает при повышении pH

почвы. Растения семейства бобовых способны накапливать значительные количества молибдена.

Так как важнейшая функция молибдена в растениях — участие в процессе восстановления нитрат-ионов, то при недостатке молибдена в растениях появляются симптомы азотной недостаточности.

В организмах животных молибден входит в состав таких ферментов, как ксантиноксидаза, альдегидоксидаза и сульфатоксидаза. Потребность организмов животных и человека в молибдене невелика. Повышенное содержание молибдена в природе вредно сказывается на здоровье людей и животных, хотя он и считается умеренно токсичным элементом. Существуют природные биогеохимические провинции, обогащенные молибденом. У жвачного скота, питающегося кормами, обогащенными молибденом, в условиях недостатка меди возникают опухоли, появляются изменения скелета. У человека при диете с таким же соотношением молибдена и меди проявляются симптомы подагры.

Загрязнение окружающей среды молибденом в связи с ограниченной сферой применения этого металла не носит массового характера и связано главным образом с предприятиями металлургической промышленности, производящими молибденсодержащие стали.

23.4. Марганец

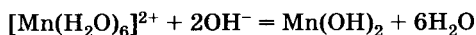
Марганец Mn — серебристо-белый металл, более хрупкий и твердый, чем железо. Большую часть производимого в мире марганца используют в металлургии. Его применяют для удаления из стали кислорода и серы. Он входит в состав сталей, сплавов алюминия и магния, придавая им прочность, твердость, устойчивость к коррозии.

Марганец проявляет довольно высокую химическую активность. При нагревании он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и другими неметаллами с образованием соответствующих бинарных соединений. Марганец не реагирует с водородом.

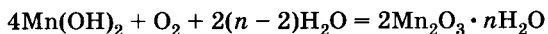
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов марганец находится выше водорода (см. табл. 12.3). Он взаимодействует с водой: при комнатной температуре медленно, при повышении температуры скорость реакции возрастает. Марганец легко растворяется как в разбавленных неокисляющих кислотах (например, в хлороводородной), так и в кислотах-окислителях (например, в азотной) с образованием солей Mn^{2+} .

Соединения марганца(II). Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения марганца в степени окисления +2. Катион Mn^{2+} (так же, как и Cr^{2+}) имеет устойчивую электронную конфигурацию d^5 , соответствующую наполовину заполненному $3d$ -подуровню. Довольно устойчивый к окислению в водных растворах аквакатион $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ имеет форму неискаженного октаэдра и окрашивает растворы в бледно-розовый цвет. Он входит в состав многих кристаллогидратов, которые можно получить из растворов хорошо растворимых солей, например: $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Молекулы воды аквакатиона $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ могут замещаться в растворах другими лигандами с образованием непрочных координационных сфер, например: $[Mn(H_2O)_5Cl]^+$, $[Mn(H_2O)_5NH_3]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_4SO_4]^0$. Малая прочность координационных сфер катиона Mn^{2+} объясняется его большими размерами.

При повышении pH растворов солей Mn^{2+} до 8,7 из них выпадает белый осадок практически нерастворимого в воде гидроксида марганца(II) $Mn(OH)_2$:

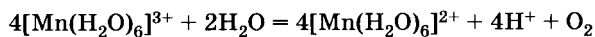


$Mn(OH)_2$ в отличие от $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ легко окисляется кислородом:

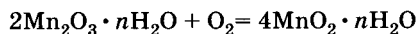


Гидроксид марганца(II) — слабое амфотерное основание с преобладанием основных свойств. Он легко взаимодействует с кислотами, с основаниями же при обычных условиях не реагирует. Полученные при нагревании гидроксида марганца(II) со щелочами соли, содержащие гексагидроксоманганат(II)-ионы $[Mn(OH)_6]^{4-}$ полностью разрушаются в воде.

Соединения марганца(III). Аквакатион $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ в водных растворах неустойчив. Окисляя воду до кислорода, сам он восстанавливается до гексааквамарганца(II):



Образующийся при окислении гидроксида марганца(II) гидратированный оксид марганца(III) $2Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ бурого цвета медленно окисляется кислородом:



При высушивании $2Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ получают метагидроксид $MnO(OH)$. В природе Mn_2O_3 образует минерал **браунит**, а

$MnO(OH)$ — минерал **манганит**. Марганец в степени окисления +3 входит также в состав пурпурно-красного оксида Mn_3O_4 , формулу которого можно записать как $MnO \cdot Mn_2O_3$.

Соединения марганца(IV). Важнейшее соединение марганца в степени окисления +4 — **диоксид марганца** [оксид марганца(IV)] MnO_2 . Это твердое вещество черно-бурого цвета. Он образует несколько кристаллических модификаций. Из них наиболее устойчива β -модификация, образующая в природе минерал **пирролюзит**. Как и другие модификации MnO_2 , пирролюзит имеет сложную структуру. Она построена из цепочек октаэдров MnO_6 , соединенных вершинами (рис. 23.4).

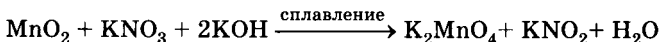
Хотя состав диоксида марганца принято описывать формулой MnO_2 , на самом деле это нестехиометрическое соединение. В его кристаллических решетках всегда наблюдается недостаток кислорода.

При обычных условиях MnO_2 практически нерастворим в воде и не вступает в кислотно-основные реакции в водных растворах. Тем не менее **диоксид марганца** — **амфотерный оксид**, так как известны, с одной стороны, фторид MnF_4 и сульфат марганца(IV) $Mn(SO_4)_2$, а с другой стороны, манганаты(IV), например $CaMnO_3$.

Диоксид марганца — **сильный окислитель**, но может проявлять и **восстановительные свойства**. Например, он окисляет хлороводородную кислоту, восстанавливаясь до Mn^{2+} :



а при взаимодействии с более сильными, чем он сам, окислителями, например нитратом калия, MnO_2 окисляется:



Диоксид марганца входит в состав сухих гальванических элементов.

Соединения марганца(VI). Степень окисления +6 марганец проявляет только в манганат(VI)-ионах MnO_4^{2-} , окрашен-

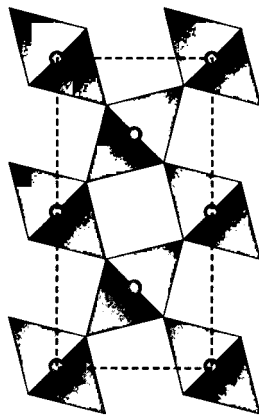
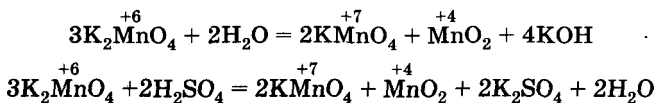


Рис. 23.4. Структура пирролюзита (β - MnO_2): октаэдры MnO_6 расположены так, что видно только две их грани; кружками обозначены атомы марганца, ядра атомов кислорода находятся на пересечении сплошных линий; прерывистой линией показана плоскость, в которой лежат атомы марганца

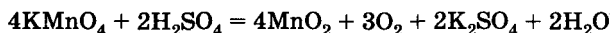
ных в темно-зеленый цвет. Этот анион устойчив только в сильнощелочных растворах. В слабощелочной, а тем более в нейтральной и кислой среде происходят реакции диспропорционирования:



Манганат(VI)-ионы могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Соединения марганца(VII). Степень окисления +7 марганец проявляет в имеющих форму правильного тетраэдра перманганат-ионах MnO_4^- . Водные растворы, содержащие эти анионы, окрашены в фиолетовый цвет. *Перманганат-ион — сильный окислитель.* Его окислительная способность уменьшается с ростом pH растворов, в которых протекает реакция, о чем свидетельствуют значения стандартных электродных потенциалов, приведенные в табл. 23.9.

Важнейшая из солей, в состав которых входят перманганат-ионы, — перманганат калия KMnO_4 . Это кристаллическое вещество темного, почти черного цвета. KMnO_4 хорошо растворяется в воде. Водные растворы перманганата калия неустойчивы и разлагаются, в особенности при подкислении и на свету:



Перманганат калия — соль сильной марганцевой кислоты HMnO_4 , поэтому он не гидролизуется в водном растворе.

Марганец в природе. Марганец играет важную роль в жизнедеятельности всех организмов. По содержанию в земной коре (0,1%) он превосходит все тяжелые металлы и уступает только железу. Марганец образует крупные месторождения, важнейшим минералом которых является пиролюзит MnO_2 . В почвах марганец присутствует в виде оксидов и гидроксидов,

Таблица 23.9. Окислительные свойства перманганат-иона в разных средах

Среда	Уравнение полуреакции	Потенциал E° , В
Кислая	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Нейтральная	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
Щелочная	$\text{MnO}_4^- + e^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

которые могут образовывать самостоятельные конкреции, характеризующиеся концентрическим строением и различными диаметрами, или осаждаться на других почвенных частицах. В почвенных растворах марганец находится в виде аквакатионов или других комплексных ионов. Содержащийся в почвах марганец не только жизненно необходим растениям, но он также контролирует поведение ряда других питательных микроэлементов, оказывая существенное влияние на окислительно-восстановительный потенциал почв и их pH. Растения активно поглощают марганец в виде аквакатиона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Он не образует нерастворимые комплексные соединения с органическими лигандами и быстро переносится в растениях от корней к листьям. Наиболее важная функция марганца в растении — участие в окислительно-восстановительных реакциях. Он входит в состав ферментов: аргиназы и фосфотрансферазы, а также ферментного комплекса H_2O -дегидрогеназы. Дегидрогеназы изолимонной и яблочной кислот — ферменты, без которых не может работать цикл Кребса — один из важнейших биохимических циклов любой живой клетки, вырабатывающий энергию и запасующий ее в аденозинтрифосфате. Для восполнения недостатка марганца в почвах вносят *марганцевые удобрения*. Чаще всего это пентагидрат сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, водный раствор которого используют для некорневых подкормок и обработки семян. Эту же соль добавляют в макроудобрения (суперфосфаты и аммофос) на конечных стадиях их производства, перед гранулированием. Применяют также марганцевый шлам — отход металлургических обогатительных фабрик.

Учитывая высокое природное содержание марганца в почвах (в среднем около 600—900 мг/кг), его не относят к металлам, загрязняющим почвы. Однако при продолжительном использовании сточных вод, содержащих большие количества этого элемента, он может оказывать токсическое воздействие на некоторые виды растений.

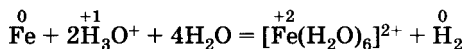
Недостаток марганца у животных приводит к ухудшению роста костей и понижению репродуктивной функции. Соединения Mn^{2+} малотоксичны, перманганаты токсичны вследствие их высокой окислительной способности. Отравления соединениями марганца связаны, как правило, только с профессиональной деятельностью людей.

23.5. Железо

Железо Fe в химически чистом состоянии представляет собой блестящий серебристо-белый, мягкий и ковкий металл. При обычных температурах существует α -Fe, являющееся ферромагнетиком. К ферромагнетикам наряду с α -Fe относятся также никель, кобальт и некоторые редкоземельные металлы. Главная особенность всех ферромагнетиков — самопроизвольная намагниченность, которая возникает в результате особого взаимодействия неспаренных электронов d -подуровней их атомов. В результате такого взаимодействия эти электроны имеют параллельные спины и, следовательно, параллельные магнитные моменты. При температуре 769°C α -Fe теряет ферромагнитные свойства и превращается в β -Fe, которое отличается от α -формы только магнитными свойствами: оно парамагнитно. При еще более высоких температурах существуют γ -Fe и δ -Fe, которые отличаются своими кристаллическими структурами и физическими свойствами от α -Fe.

При обычных температурах железо — средний по химической активности металл. В сухом воздухе оно защищено от взаимодействия с кислородом тончайшей оксидной пленкой. При нагревании до температур выше 200°C и во влажном воздухе скорость коррозии железа увеличивается. Причем в присутствии влаги наряду с оксидами образуются и гидроксиды, главным образом метагидроксид железа(III) $\text{FeO}(\text{OH})$, из которого в основном состоит ржавчина.

При нагревании железо реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием. Часто состав бинарных соединений, образующихся в результате этих реакций, меняется в зависимости от условий их протекания. При взаимодействии с разбавленными кислотами-неокислителями образуются растворы солей Fe^{2+}

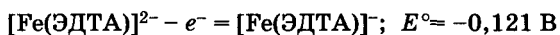


Концентрированные кислоты-окислители (азотная и серная) пассивируют железо в результате образования нерастворимой в них оксидной пленки.

В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления железа равна +3. Соединения, содержащие Fe^{2+} , менее устойчивы. Они окисляются растворенным в воде кислородом. В комплексных соединениях для Fe^{2+} и для Fe^{3+} характерно координационное число 6 и образование октаэдрических координационных сфер. Поэтому окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} не сопровождается

радикальной перестройкой этих сфер. Происходит только изменение длин связей.

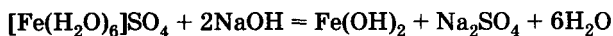
Соединения железа(II). Катион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 . Он образует комплексные соединения со многими моно-, би- и полидентатными лигандами (см. табл. 23.8). Эти комплексные соединения чаще всего имеют форму октаэдра. Окрашенные в очень бледный голубовато-зеленый цвет аквакатионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ присутствуют в водных растворах многих солей Fe^{2+} и сохраняются в их кристаллогидратах. Входящие в координационную сферу молекулы воды часто замещаются другими лигандами, например, в растворах и кристаллах гексагидрата хлорида железа(II) $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержатся структурные единицы состава $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. В результате такого замещения часто изменяется устойчивость Fe^{2+} к окислению. Например, катион гексаакважелеза(II) окисляется иначе, чем комплексные анионы, в которых лигандами служат цианид-ионы CN^- и этилендиаминтетраацетат-ионы ЭДТА:



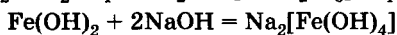
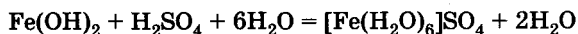
Большинство комплексных соединений Fe^{2+} в водных растворах лабильно, но известны и инертные комплексные соединения. Очень прочным и инертным является гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Fe^{2+} образует соли практически со всеми анионами. Многие из них хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей Fe^{2+} имеют кислую реакцию из-за гидролиза по катиону. При выпаривании водных растворов соли Fe^{2+} выделяются в виде кристаллогидратов, например $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос). Свежеосажденные кристаллы солей Fe^{2+} , как правило, имеют зеленый цвет, но при хранении на воздухе они окисляются кислородом и теряют кристаллизационную воду, приобретая желто-коричневую окраску. Исключение составляет довольно устойчивая на воздухе двойная соль: сульфат железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, известная под тривиальным названием *соль Мора*. Некоторые соли Fe^{2+} с двух- и трехзарядными анионами плохо растворимы. К их числу относятся: карбонат FeCO_3 , сульфид FeS и ортофосфат $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ железа(II). В природе октагидрат ортофосфата железа(II) образует минерал **вивианит**.

При действии сильных оснований на растворы солей железа(II) образуется малорастворимый гидроксид железа(II) бледно-зеленого цвета:



При контакте с кислородом воздуха он быстро окисляется до метагидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$, приобретая характерный для него бурый цвет. *Гидроксид железа(II) — амфотерное основание.* Он растворяется в кислотах и растворах сильных оснований:



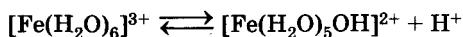
тетрагидроксиферрат(II)
натрия

Оксид железа(II) FeO — нерастворимое в воде кристаллическое вещество черного цвета. Он легко окисляется и, проявляя амфотерные свойства, растворяется в кислотах и растворах сильных оснований.

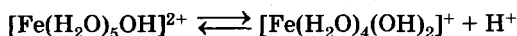
Анализируя свойства соединений Fe^{2+} , можно сделать вывод: *соединения Fe^{2+} проявляют восстановительные свойства.*

Соединения железа(III). Катион Fe^{3+} имеет электронную конфигурацию d^5 . Константы устойчивости его комплексных соединений значительно больше, чем у Fe^{2+} , так как он имеет больший заряд. Особой прочностью среди комплексных анионов с монодентатными лигандами выделяется гексацианоферрат(III)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Светло-фиолетовый аквакатион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ устойчив только в очень кислых растворах, в которых в соответствии с принципом Ле Шателье подавляется его диссоциация, приводящая к образованию комплексных катионов, содержащих в координационной сфере гидроксид-ионы и окрашивающих растворы в желтый цвет:

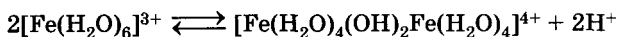


катион гидроксопентааква-
железа(III)



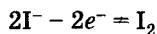
катион дигидроксотетрааква-
железа(III)

Сильное подкисление растворов предотвращает также и образование осадков, потому что в кислых растворах вправо смещены также равновесия образования многоядерных комплексов, например:

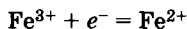


Катион Fe^{3+} образует соли с большинством анионов, за исключением тех, которые он может окислить. Например, извест-

ны все галогениды железа(III), за исключением иодида, поскольку стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^\circ = +0,536$ В для полуреакции



меньше, чем стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции

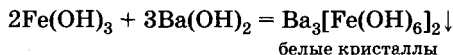


который равен +0,771 В.

Большинство важнейших солей железа(III) — хорошо растворимые в воде, гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе вещества. Они выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов. К их числу относятся: хлорид $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (желто-коричневый), нитраты $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (светло-фиолетовый) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (бесцветный), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (желтый). В водных растворах соли железа(III) сильно гидролизуются. Продукты гидролиза: одноядерные и многоядерные гидроксиокомплексы. Эти соли используют в качестве коагулянтов при очистке воды, протравы при крашении. При добавлении к растворам солей Fe^{3+} дигидрофосфата натрия образуется кристаллогидрат малорастворимого ортофосфата железа(III) $FePO_4 \cdot 2H_2O$. При взаимодействии растворов солей Fe^{3+} с карбонат- или гидрокарбонат-ионами в осадок выпадает гидроксид железа(III).

Кристаллогидраты двойных сульфатов железа(III) и однозарядного катиона (NH_4^+ или K^+) называют *железными квасцами*, например: додекагидрат сульфата железа(III) и аммония $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ известен под тривиальным названием *железо-аммонийные квасцы*. В кристаллах квасцов катионы Fe^{3+} и однозарядные катионы образуют координационные сферы, состоящие из шести молекул воды.

При повышении pH растворов солей железа(III) из них выделяется бурый аморфный осадок практически нерастворимого в воде гидроксида железа(III) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, имеющий переменное содержание воды. Упрощенно формулу гидроксида железа(III) часто записывают как $Fe(OH)_3$. *Гидроксид железа(III) — очень слабое амфотерное основание*. Он легко взаимодействует с кислотами с образованием аквакатионов $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и гораздо труднее с растворами сильных оснований с образованием гексагидроксоферратов(III):



В природе гидроксид железа(III) образует ряд минералов, которые объединяют под названием *бурые железняки*. В их число входит, например, гётит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeO}(\text{OH})$.

При прокаливании $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ превращается в амфотерный оксид железа(III) Fe_2O_3 , который существует в природе в виде минерала гематита.

Соединения железа(III) проявляют окислительные свойства.

При восстановлении Fe_2O_3 водородом или монооксидом углерода образуется черный кристаллический, практически нерастворимый в воде смешанный оксид железа(II, III) Fe_3O_4 или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Существующий в природе минерал такого состава называют магнетитом или магнитным железняком.

Железо в природе. По распространенности в земной коре (4,65%) железо занимает четвертое место, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. В горных породах и почвах его считают макроэлементом. По своей значимости для растений и животных оно занимает промежуточное положение между макро- и микроэлементами. Поведение железа в окружающей среде определяется его способностью легко изменять степень окисления и образовывать химические связи с кислородом, серой и углеродом. Увеличение окислительно-восстановительного потенциала и pH почв приводит к осаждению железа. Наоборот, в кислых почвах и в присутствии восстановителей соединения железа растворяются. В почвах железо присутствует главным образом в виде оксидов (гематит, магнетит) и гидроксидов (гётит). В затопляемых содержащих серу почвах в восстановительных условиях образуется пирит FeS_2 . С органическим веществом почвы железо образует хелаты. Доля растворимых неорганических соединений железа: аквакомплексов, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ составляет незначительную часть общего содержания железа в почвах. Важную роль в миграции железа и обеспечении им корневой системы растений играет образование комплексных соединений с органическими веществами почвы. Большую роль в окислении и восстановлении железа в почвах играют микроорганизмы. Их деятельность сказывается на растворимости, а следовательно, и на доступности соединений железа для растений. Многие виды бактерий участвуют в образовании некоторых минералов железа. Увеличению подвижности железа способствуют антропогенные факторы: кислотные дожди, внесение подкисляющих почву удобрений и избыток органических удобрений. В кислых почвах с низким содержанием кислорода возрастает концентрация соединений Fe^{2+} , которые могут быть токсичными для растений.

В засушливых районах на нейтральных и слабощелочных карбонатных почвах растения могут испытывать дефицит железа. В этих условиях возникает необходимость применения *железных удобрений*. Их используют также при выращивании растений на искусственных субстратах в условиях защищенного грунта. Чаще всего используют хелатное соединение **диэтилентриаминапентаацетат железа (Fe-ДТПА)**. В тепличных хозяйствах применяют цитрат железа(II) $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для некорневых подкормок используют сульфат железа(II) и хлорид железа(III).

Корни растений обычно поглощают железо в виде катионов Fe^{2+} . Предварительно на их поверхности происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . Перенос железа в растениях осуществляется в виде хелатных комплексных соединений, в которых лигандами служат цитрат-ионы. В растительных тканях железо связано с цитрат-ионами и ферредоксином. Дигидрофосфат-ионы связывают Fe^{3+} в $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и могут мешать поглощению железа растениями и его перемещению в них.

Определенные концентрации железа в растениях необходимы как для нормального развития растений, так и для правильного питания человека и животных. Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы, комплексы, служащие для переноса электронов, металлопротеины, являющиеся переносчиками кислорода. Так, важнейший фермент, с помощью которого азотфиксирующие организмы связывают молекулярный азот, содержит активный центр, в котором атомы железа и молибдена связаны с атомом серы. Координация молекулы N_2 и ее превращение в аммиак в этом ферменте осуществляются по схеме, приведенной в упрощенном виде на рис. 23.5.

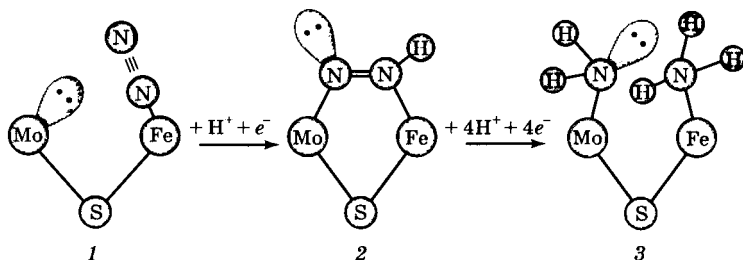
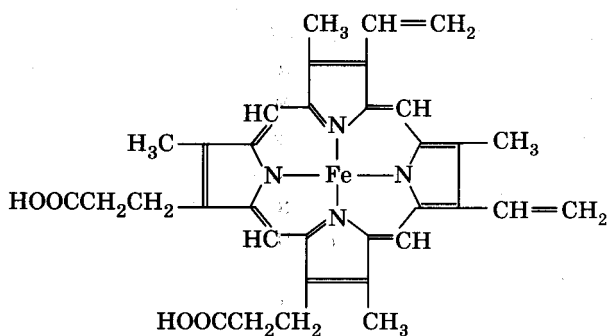


Рис. 23.5. Схема биологической фиксации азота:

1 — образование линейного комплекса $\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{N}$; 2 — образование двухъядерного комплекса $\text{Mo}-\text{N}=\text{NH}-\text{Fe}$, 3 — разрыв связи $\text{N}=\text{N}$ и образование аммиака

Столь же велика роль железа в процессах фотосинтеза и дыхания растений. В ферредоксинах, белках хлоропластов, содержащих кубические кластеры типа Fe_4S_4 (см. рис 20.7), железо, благодаря легкости превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} служит электрическим мостом, по которому электрон переходит от возбужденного светом хлорофилла к окислителям.

В организмах высокоорганизованных животных железо в степени окисления +3 переносится с потоком крови железосодержащими белками — трансферринами. Они не связывают Fe^{2+} . Трансферрины доставляют Fe^{3+} к местам биосинтеза других железосодержащих соединений: цитохромов и гемоглобина. Цитохромы — сложные белки, осуществляющие перенос электронов от окисляемых органических веществ к кислороду. Эти ферменты предназначены для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) и содержат гем, т. е. комплекс, имеющийся и в гемоглобине:



Железо в порфириновом кольце гема легко переходит из степени окисления +2 в +3 и обратно, благодаря чему и происходит перенос электрона. Гемоглобин (см. рис. 19.10), как и ряд других железосодержащих белков, служит для переноса молекулярного кислорода.

23.6. Кобальт

Кобальт Co — твердый, серебристо-белый с желтоватым оттенком металл. Как и железо, кобальт — ферромагнетик.

Компактный кобальт обладает сравнительно низкой реакционной способностью. Он устойчив на воздухе при комнатной температуре и умеренном нагреве, не реагирует с водой и растворами сильных оснований. Медленно взаимодействует с растворами кислот с образованием солей Co^{2+} . Концентриро-

ванная азотная кислота пассивирует кобальт. При температурах выше 300 °С он покрывается пленкой монооксида кобальта CoO. Прямым синтезом из элементов можно получить галогениды кобальта CoF₃, CoCl₂, CoBr₂ и CoI₂. При сильном нагревании химическая активность кобальта возрастает. При сплавлении он реагирует с углеродом, кремнием, серой с образованием карбидов, силицидов и сульфидов. Гидриды и нитриды кобальта получены косвенным путем.

В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления кобальта равна +2. Аквакатион [Co(H₂O)₆]³⁺ — настолько сильный окислитель, что он окисляет воду. Более устойчивы комплексные соединения Co³⁺ с другими лигандами, например молекулами аммиака.

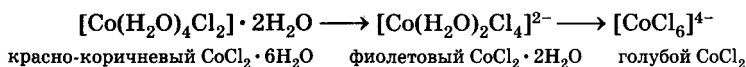
Соединения кобальта(II). Катион Co²⁺ имеет электронную конфигурацию d⁷. Он образует октаэдрические и тетраэдрические координационные сферы. Форму октаэдров имеют катионы гексааквакобальта(II) [Co(H₂O)₆]²⁺, которые окрашивают растворы солей кобальта(II) в ярко-розовый цвет, и малоустойчивые желтые катионы гексаминкобальта(II) [Co(NH₃)₆]²⁺. Тетраэдрическую форму имеют комплексные анионы кобальта(II), в которых лигандами служат анионы Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻ и OH⁻. Они образуются только в концентрированных растворах и окрашивают их в синий или фиолетовый цвет. Сильное разбавление растворов, содержащих тетраэдрические комплексные анионы кобальта(II) водой, обычно приводит к перестройке координационной сферы, сопровождающейся изменением окраски раствора, например:



Комплексные соединения Co²⁺ лабильны.

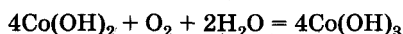
Известны соли Co²⁺ со всеми обычными анионами. Соли с однозарядными анионами (галогениды и нитрат), а также сульфат кобальта(II) — хорошо растворимы в воде. Карбонат CoCO₃ и фосфат Co₃(PO₄)₂ кобальта(II) в воде практически не растворяются. Большинство солей кобальта(II) выделяется из водных растворов в виде кристаллогидратов с различным содержанием молекул воды. В кристаллогидратах Co²⁺ образует октаэдрические координационные сферы, в которые наряду с молекулами воды входят и анионы. В безводных галогенидах также сохраняется октаэдрическое окружение, но оно состоит только из анионов. При обезвоживании кристаллогидратов состав коорди-

национальных сфер изменяется, что сопровождается изменением окраски, например:

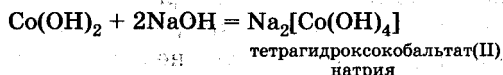


Благодаря этому хлорид, бромид и иодид кобальта(II) используются в качестве индикаторов влажности.

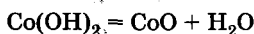
При действии на растворы солей кобальта(II) растворами сильных оснований выпадает практически нерастворимый в воде синий осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$. Синяя форма $\text{Co}(\text{OH})_2$ неустойчива и со временем самопроизвольно переходит в розовую. На воздухе свежесозаженный гидроксид кобальта(II) легко окисляется кислородом:



Гидроксид кобальта(II) — амфотерное основание. Он реагирует как с кислотами, так и с основаниями:



При нагревании $\text{Co}(\text{OH})_2$ без доступа воздуха образуется оксид кобальта(II) оливково-зеленого цвета:



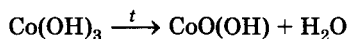
При нагревании на воздухе он окисляется до Co_3O_4 .

Оксид кобальта(II) — амфотерный оксид. Он растворяется в минеральных кислотах и в расплавах сильных оснований.

Соединения кобальта(II) проявляют восстановительные свойства.

Соединения кобальта(III). Катион Co^{3+} имеет электронную конфигурацию d^6 . Число образуемых им бинарных соединений и простых солей очень невелико. Это коричневый фторид CoF_3 , розовый нитрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ и голубой сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ кобальта(III). Все эти вещества устойчивы только в кристаллическом состоянии. Проявляя свойства сильных окислителей, они разлагают воду с выделением кислорода. Более устойчивы комплексные соединения Co^{3+} в особенности с азотсодержащими лигандами. Координационное число Co^{3+} в них равно 6, координационные сферы имеют форму октаэдров. Эти координационные сферы характеризуются высокими константами устойчивости, они очень инертны кинетически, лиганды в них замещаются очень медленно.

Практически нерастворимый в воде гидроксид кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ окрашен в темно-коричневый цвет. При 100°C он частично теряет воду и превращается в черный метагидроксид:



$\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{CoO}(\text{OH})$ — сильные окислители.

Кобальт в природе. Кобальт — незаменимый микроэлемент. Он повышает активность различных ферментов, действующих в организмах животных и растениях. Синезеленым водорослям и микроорганизмам он необходим для фиксации молекулярного азота. Микроорганизмы синтезируют витамин B_{12} , который является комплексным соединением кобальта. Витамин B_{12} активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Недостаток этого витамина в организмах животных и человека приводит к нарушению кроветворения и остановке роста. Потребность человека в кобальте составляет 3 мг/кг массы тела в день. При недостатке кобальта в почвах вносят *кобальтовые удобрения*. Для этого в состав гранулированных минеральных удобрений, содержащих основные элементы питания растений, вводят небольшие (не более 0,1% Co) добавки содержащих кобальт промышленных отходов или гептагидрат сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кобальтовый купорос). Для некорневых подкормок и предпосевной обработки семян применяют растворы сульфата или хлорида кобальта(II).

В результате промышленной деятельности человека прежде всего при сжигании угля и мазута окружающая среда может загрязняться кобальтом, который при высоких концентрациях токсичен для растений и животных.

23.7. Никель

Никель Ni — серебристо-белый металл, ферромагнетик. Он очень пластичен и обладает сильным блеском.

Компактный никель химически малоактивен. При обычных условиях покрывается тонкой пленкой монооксида никеля NiO, которая защищает его от действия воздуха и воды. На этом основано его применение в качестве защитных покрытий. Дисперсный никель обладает большой каталитической активностью, это его свойство также широко используется в промышленности.

С большинством минеральных кислот никель реагирует медленно, активно взаимодействует с разбавленной азотной кислотой, концентрированная же HNO_3 пассивирует его так же, как

железо и кобальт. Никель не реагирует с сильными основаниями. При высоких температурах он реагирует с галогенами, кислородом, серой, фосфором, кремнием и бором с образованием бинарных соединений, многие из которых отличаются необычной стехиометрией.

При обычных условиях единственная устойчивая степень окисления никеля равна +2.

Соединения никеля(II). Катион Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию d^8 . Он обладает наименьшим радиусом (см. табл. 23.8) и наибольшей энергией стабилизации октаэдрических комплексов среди двухзарядных катионов $3d$ -металлов. Для него характерно образование термодинамически устойчивых и лабильных комплексных соединений с разнообразными по геометрии координационными сферами. Наиболее многочисленные среди них — октаэдрические.

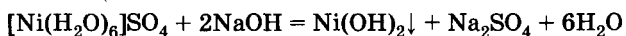
Ярко-зеленый октаэдрический аквакатион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ присутствует в растворах ряда солей никеля, например нитрата $Ni(NO_3)_2$ и сульфата $NiSO_4$, и сохраняется при их выделении из раствора в виде кристаллогидратов: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (никелевый купорос). Координационная сфера в гексагидрате хлорида никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ имеет другое строение: $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$. Молекулы воды в аквакатионе могут замещаться другими лигандами. Замена лиганда приводит к изменению окраски комплексного соединения. Например, молекулы аммиака могут замещать несколько или все молекулы воды. При этом образуются комплексные катионы, формулы и константы устойчивости которых приведены в табл. 13.3, а цвет растворов меняется от ярко-зеленого до синего.

Прочные октаэдрические координационные сферы катион Ni^{2+} образует также с би- и полидентатными лигандами, в которых донорными атомами служат атомы азота и кислорода. Например, в водных растворах устойчивы $[Ni(ЭДТА)]^{2-}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(C_2O_4)_3]^{4-}$. Многочисленные комплексные соединения катион Ni^{2+} образует с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими биологически активными соединениями, имеющими *N*- или *O*-донорные группы.

Известны соли никеля(II) практически со всеми обычными анионами. Безводные соли в отличие от зеленых кристаллогидратов часто имеют желтый цвет с разными оттенками. Таковы, например, фторид NiF_2 , хлорид $NiCl_2$, бромид $NiBr_2$ и цианид $Ni(CN)_2$ никеля. Иодид никеля NiI_2 черного цвета. Большинство солей никеля хорошо растворимо в воде. Практически нера-

створимы карбонат $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфид NiS и ортофосфат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ никеля.

При добавлении сильных оснований к растворам солей Ni^{2+} выделяется объемный студенистый осадок гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ светло-зеленого цвета:



Гидроксид никеля неамфотерен.

При прокаливании $\text{Ni}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием нерастворимого в воде монооксида никеля NiO . *Монооксид никеля — основной оксид.*

Никель в природе. Катион Ni^{2+} активирует растительный фермент уреазу. Совместно с другими катионами металлов он активирует также определенные ферменты в организмах животных. В теле человека содержится около 10 мг Ni^{2+} и это содержание поддерживается постоянным в результате гомеостаза.

Среднее содержание никеля в почвах составляет 20 мкг/кг. Существуют геохимические провинции с серпентинными почвами, в которых содержание никеля достигает 2400 мг/кг. Там наблюдаются заболевания сельскохозяйственных животных, которые связывают с высокими концентрациями никеля в пастбищных растениях, извлекающих его из почв.

Деятельность человека (извлечение и переработка содержащих никель руд, использование никеля и его соединений в производственных процессах и в быту, сжигание угля и нефти, применение для удобрения полей осадков из сточных вод и некоторых фосфорных удобрений) приводит к существенному поступлению никеля в почвы. Техногенное загрязнение сильно влияет на концентрации никеля в растениях.

Никель и его соединения — сильные аллергены. Они также способны поощрять возникновение опухолей при действии органических канцерогенов. Наиболее токсичное из соединений никеля тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, который при вдыхании поражает легкие. Поскольку соединения никеля в больших концентрациях представляют серьезную опасность для здоровья людей, необходим контроль за их перераспределением в окружающей среде.

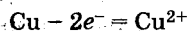
23.8. Медь

Медь Cu — мягкий, очень пластичный металл с характерным красноватым блеском, обладает исключительно высокими электрической проводимостью и теплопроводностью и склонна к образованию сплавов.

Особенностью изолированного атома меди является электронная конфигурация с полностью заполненным $3d$ -подуровнем и одним электроном на $4s$ -орбитали $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Эта особенность объясняет специфику уже отмеченных физических, а также химических свойств этого металла. Так, у меди кроме основной и наиболее устойчивой степени окисления $+2$ в довольно многочисленных соединениях проявляется менее устойчивая степень окисления $+1$.

Медь химически малоактивна. При комнатной температуре в сухом воздухе медь практически не окисляется, но в присутствии влаги она взаимодействует с CO_2 атмосферы и покрывается зеленой пленкой патины, представляющей собой гидроксидкарбонат меди(II). Медь очень легко взаимодействует с галогенами. При нагревании она реагирует с кислородом и серой, но не реагирует с водородом, азотом, углеродом и кремнием.

Стандартный электродный потенциал для полуреакции



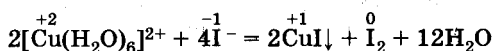
равен $+0,339$ В, поэтому медь не реагирует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами в отсутствие кислорода воздуха. Она легко окисляется разбавленной и концентрированной азотной и концентрированной серной кислотами с образованием солей Cu^{2+} . Их восстановление позволяет получать соли Cu^+ . Соединения Cu^+ легко окисляются или диспропорционируют на металлическую медь и соединения Cu^{2+} .

Соединения меди(II). В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления меди равна $+2$. Для катиона Cu^{2+} , имеющего электронную конфигурацию d^9 , характерно образование многочисленных и прочных в водных растворах комплексных соединений прежде всего с N - и O -донорными лигандами, в том числе с поликарбонатами и аминокислотами. Прочность координационных сфер Cu^{2+} соизмерима с прочностью координационных сфер Ni^{2+} или превышает ее (см. табл. 23.8).

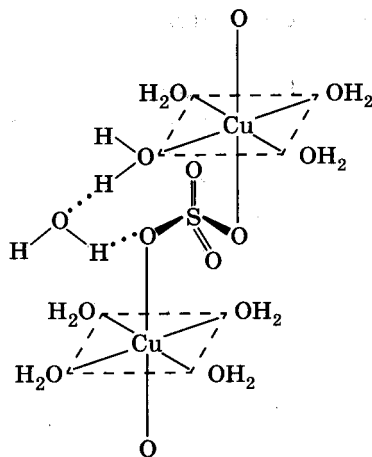
Электронная конфигурация $3d^9$ вызывает сильные искажения обычной для переходных металлов октаэдрической структуры координационных сфер. В водных растворах солей Cu^{2+} существует голубой аквакатион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Геометрически он представляет собой искаженный октаэдр (см. рис. 23.2, в), в котором две молекулы воды, находящиеся одна напротив другой на одной из осей октаэдра, больше удалены от катиона Cu^{2+} , чем остальные четыре, а их связи с катионом слабее. Учитывая это, состав аквакатиона иногда описывают формулой $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Форму искаженных октаэдров имеют также устойчивые в водных растворах синие комплексные катионы с *N*-донорными лигандами: диакватетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и диаквабис(этилендиамин)меди(II) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Они отличаются от аквакатиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ более интенсивным синим цветом.

Со многими анионами Cu^{2+} образует растворимые в воде соли. Однако при помощи обменных реакций в водных растворах не удается получить соли с теми анионами, которые окисляются Cu^{2+} . Например, при смешении растворов, содержащих аквакатионы меди(II) и иодид-ионы, не образуется иодид меди(II), а происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой выделяется нерастворимый в воде иодид меди(I):



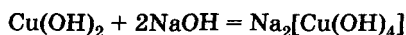
Из солей меди(II) наибольшее применение находит имеющий голубой цвет пентагидрат сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, известный под тривиальным названием *медный купорос*. Координационное число Cu^{2+} в медном купоросе равно 6, а координационная сфера имеет форму искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся шесть атомов кислорода: из них четыре принадлежат молекулам воды, а два — сульфат-ионам:



Медный купорос используют для протравливания семян и выделки кож, как пестицид и антисептическое и вяжущее лекарственное средство. Безводный сульфат меди(II) CuSO_4 белого цвета. Он гигроскопичен, поглощая воду, действует как осушитель.

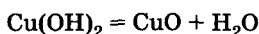
Для Cu^{2+} характерно образование малорастворимых основных солей, многие из которых встречаются в природе в виде минералов, например, минерал малахит — это гидроксид-карбонат меди(II) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Малорастворимые в воде зеленый гидроксид-сульфат меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сине-зеленый гидроксид-хлорид меди(II) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ используют в качестве фунгицидов под традиционными названиями *бордоская жидкость* и *хлорокись меди*.

При добавлении к растворам солей Cu^{2+} сильных оснований образуется голубой аморфный осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. *Гидроксид меди(II) — амфотерное основание*. Он взаимодействует с растворами кислот с образованием соответствующих солей и с растворами сильных оснований с образованием неустойчивых синих тетрагидроксокупратов:



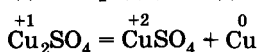
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется также в растворах аммиака с образованием комплексных катионов диакватетраамминмеди(II).

При нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается:



Оксид меди(II) — черное кристаллическое вещество, проявляющее в небольшой степени амфотерные свойства.

Соединения меди(I). Соли Cu^+ — бесцветные, практически нерастворимые в воде и легко окисляющиеся вещества. В присутствии воды устойчивы хлорид CuCl , бромид CuBr , иодид CuI и цианид CuCN меди(I). Соединения меди(I) легко диспропорционируют, например, светло-серый сульфат меди(I), который можно получить в безводной среде, в воде мгновенно разлагается:



В водных растворах устойчивы некоторые комплексные соединения катиона Cu^+ , который может иметь редкое координационное число 2, например в дидианокупрат(I)-ионе $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и в дихлорокупрат(I)-ионе $[\text{CuCl}_2]^-$.

Гидроксид меди(I) не получен. **Оксид меди(I)** Cu_2O — нерастворимое в воде кристаллическое вещество красно-коричневого цвета. Его используют в качестве фунгицида.

Медь в природе. Медь — один из наиболее подвижных тяжелых металлов в процессах выветривания горных пород. Однако ее подвижность существенно снижается в почвах, где катионы Cu^{2+} осаждаются сульфид-, карбонат- и гидроксид-иона-

ми, а также гуминовыми кислотами. Малая подвижность меди в почвах — причина накопления ее в поверхностном слое почв. Растения поглощают медь из почвенных растворов, где она присутствует главным образом в виде органических хелатов. В растении медь менее подвижна, чем другие химические элементы. Большая ее часть остается в виде комплексных соединений в клеточных стенках корней и лишь очень малая доля достигает молодых органов растений. В растениях медь активирует ряд ферментов, имеющих жизненно важные функции, она играет значительную роль в фотосинтезе, дыхании, перераспределении углеводов, восстановлении и фиксации азота, способствует улучшению белкового обмена, влияет на проницаемость сосудов ксилемы для воды, контролирует образование ДНК и РНК, оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям. Недостаток меди (содержание менее 2 мг/кг) негативно сказывается на продуктивности сельскохозяйственных растений, поэтому для его предотвращения применяют *медные удобрения*. Чаще всего в этом качестве применяют медный купорос. Его используют для некорневых подкормок и обработки семян. Для внесения в почву его добавляют в небольших количествах к хлориду калия (медно-калийные удобрения), аммофосу (медный аммофос) и двойному суперфосфату (*медный двойной суперфосфат*). Вблизи от предприятий по производству серной кислоты и бумаги используют также содержащие медь отходы — пиритные огарки.

В результате хозяйственной деятельности человека (работа предприятий цветной металлургии, использование медьсодержащих веществ: удобрений, растворов для опрыскивания, сточных вод) может происходить загрязнение почв соединениями меди. Ее содержание в верхнем слое почвы в этом случае существенно превышает пороговое значение в 100 мг/кг, при котором медь становится токсичной для растений.

В организмах животных и человека медь активирует несколько ферментов, катализирующих разнообразные окислительно-восстановительные реакции. Медь в степенях окисления +2 и +1 прочно связывает сульфгидрильную группу в глутатионе и содержащих серу белках. Cu^{2+} может окислять незащищенную сульфгидрильную группу до дисульфидной, восстанавливаясь до Cu^+ , поэтому организм должен связать Cu^{2+} прежде, чем состоится окисление сульфгидрильной группы. Около 95% меди в плазме крови находится в составе белка церулоплазмина, имеющего интенсивную синюю окраску, что свидетельствует о наличии в нем Cu^{2+} . Тем не менее на их долю приходится только примерно половина всех атомов меди, содержащихся

в церулоплазмине. Недостаток меди в организмах животных и человека может быть причиной серьезных заболеваний.

Содержащие медь белки — гемоцианины — служат переносчиками кислорода в гемолимфе некоторых членистоногих и моллюсков. Содержание меди в них составляет около 0,2%. Гемоцианины, в которых присутствует Cu^+ , бесцветны, при наличии в них Cu^{2+} они приобретают голубую окраску. Одна молекула кислорода в гемоцианине связывается двумя атомами меди. В отличие от гемоглобина гемоцианины — негемовые белки.

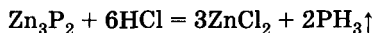
При достаточно высоких концентрациях соединения меди высокотоксичны для беспозвоночных животных и умеренно ядовиты для млекопитающих и человека.

23.9. Цинк, кадмий, ртуть

Цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg образуют ПВ-подгруппу периодической системы. Имея общую электронную формулу $(n-1)d^{10}ns^2$, они являются последними элементами переходных рядов. Их химические свойства во многом определяются наличием в их атомах завершенных d -подуровней. Общая, характерная для всех трех металлов степень окисления равна +2, т. е. их атомы легко теряют два s -электрона. Удаление же электронов с устойчивых d -подуровней связано с такими затратами энергии, которые не могут быть скомпенсированы образованием химических связей ни в растворенных комплексных соединениях, ни в кристаллических решетках солей. Поэтому более высокие чем +2 степени окисления для элементов ПВ-подгруппы невозможны. В то время как цинк и кадмий по сути являются аналогами, ртуть сильно отличается от них по химическим свойствам.

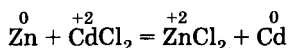
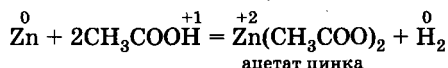
Цинк. Это голубовато-белый, хрупкий при обычных условиях металл. *Цинк выделяется среди d -элементов высокой химической активностью, это сильный восстановитель.* Его блестящая поверхность тускнеет на воздухе вследствие образования тонкого слоя оксида цинка. Во влажном воздухе, содержащем диоксид углерода, цинк медленно разрушается. При сильном нагревании он сгорает на воздухе с образованием оксида цинка ZnO . С галогенами в присутствии паров воды цинк реагирует при комнатной температуре с образованием *галогенидов* состава $\text{Zn}\Gamma_2$, где $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. При нагревании он взаимодействует с серой с образованием *сульфида цинка* ZnS и с парами фосфора с образованием *фосфидов цинка* Zn_3P_2 и ZnP_2 . Фосфид цинка Zn_3P_2 используют как зооцид (родентицид). Он разлагается хлороводородной

кислотой, которая имеется в желудках грызунов, с выделением ядовитого фосфина, вызывающего гибель этих животных:

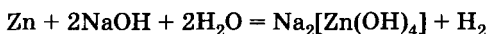


С водородом и азотом цинк не реагирует. Гидрид цинка ZnH_2 и нитрид цинка Zn_3N_2 получают косвенным путем. Бинарные соединения цинка с бором, углеродом и кремнием не известны.

При взаимодействии с водными растворами кислот и солей металлов, находящихся ниже него в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3), цинк также проявляет свойства сильного восстановителя ($E^\circ = -0,763 \text{ В}$):



В щелочной среде восстановительные свойства цинка усиливаются ($E^\circ = -1,216 \text{ В}$). При растворении цинка в растворах сильных оснований образуются комплексные тетрагидроксицинкат(II)-ионы:



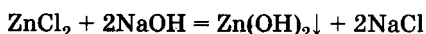
Интенсивность взаимодействия металлического цинка с растворами кислот и щелочей снижается при его очистке от примесей.

Соединения цинка. В водных растворах солей цинка присутствует аквакатион $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Содержащие его растворы бесцветны (если в них нет цветных анионов), потому что устойчивая конфигурация d^{10} исключает возможность переходов электронов на более высокие энергетические подуровни, а значит, и поглощение квантов света. Вследствие завершенности $3d$ -подуровня комплексообразование у катиона Zn^{2+} не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов, поэтому комплексные соединения цинка с монодентатными N - и O -донорными лигандами менее устойчивы, чем аналогичные соединения Ni^{2+} и Cu^{2+} (см. табл. 23.8). Прочные комплексные соединения благодаря влиянию хелатного эффекта Zn^{2+} образует только с полидентатными лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Хелатный эффект проявляется также и при образовании комплексных соединений, в которых лигандами служат анионы карбоновых и аминокислот. Многие из таких комплексных соединений достаточно устойчивы в водных растворах.

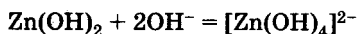
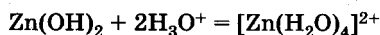
Многие соли цинка хорошо растворимы в воде и выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов. К их числу относятся галогениды $\text{Zn}\Gamma_2$ (где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), сульфат ZnSO_4 , нитрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, перхлорат $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ и ацетат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ цин-

ка. Гептагидрат сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ известен под тривиальным названием *цинковый купорос*. Растворы солей цинка имеют кислую реакцию вследствие гидролиза по катиону. С некоторыми анионами цинк образует малорастворимые соли, например: карбонат $ZnCO_3$, ортофосфат $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, ортосиликат Zn_2SiO_4 и сульфид ZnS цинка.

При добавлении к растворам солей цинка щелочей образуется осадок гидроксида цинка:



Гидроксид цинка — типичное амфотерное основание. Он взаимодействует с растворами кислот и сильных оснований:



При прокаливании карбоната, нитрата и гидроксида цинка получается оксид цинка ZnO белого цвета. Оксид цинка — амфотерный оксид. Его используют как белый пигмент для красок, компонент косметических и лекарственных препаратов.

Цинк в природе. Цинк — жизненно важный микроэлемент для всех микроорганизмов, растений и животных. Он функционирует более чем в 50 ферментах, которые оказывают влияние на углеводный, липидный и белковый обмен. Цинк необходим для полового созревания животных и человека и воспроизведения ими потомства.

В процессах выветривания минералов цинка образуется подвижный аквакатион $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Он связывается минеральными и органическими компонентами почвы, поэтому цинк накапливается в поверхностных горизонтах. Главной и наиболее подвижной формой цинка в почвах является его аквакатион, который преобладает при pH ниже 7,7. Однако в почвах могут присутствовать и другие ионные формы, например $[ZnOH(H_2O)_3]^+$, доминирующий при pH от 7,7 до 9,1. При pH выше 9,1 образуются гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ и тетрагидроксоцинкат-ион $[Zn(OH)_4]^{2-}$. В зависимости от pH и состава почвенного раствора главными могут быть ионы $[Zn(OH)_3]^-$, $[ZnCl(H_2O)_3]^+$, $[ZnCl_3(H_2O)]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[ZnHCO_3(H_2O)_3]^+$. От 30 до 99% цинка в почвенных растворах может находиться в виде комплексных соединений с органическими лигандами. Цинк более растворимый элемент в почвах, чем другие тяжелые металлы. Он наиболее подвижен и доступен растениям в кислых почвах с низким содержанием органических веществ. Малая подвижность цинка имеет место на почвах богатых кальцием, фосфором и серой. Восстановительные условия могут умень-

шать растворимость цинка из-за образования нерастворимого сульфида ZnS . Растворимые формы цинка доступны для растений. Его потребление растениями возрастает с повышением концентрации в почвенном растворе. В растениях цинк очень подвижен и выполняет важные функции. Он входит в состав разнообразных ферментов, участвует в окислительно-восстановительных процессах, способствует синтезу витаминов, ускоряет рост и развитие сельскохозяйственных культур. При недостатке цинка в растениях используют *цинковые удобрения*. Наиболее распространенное из них — это цинковый купорос, который используют для предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений. Добавки цинка вводят также в простой и двойной суперфосфаты и аммофос. При производстве цинковых белил (ZnO) получают отходы, которые также используют как цинковое удобрение под названием цинковое полимикродобрение (ПМУ).

В результате загрязнения почв цинком могут достигаться такие его концентрации, при которых отмечаются симптомы фитотоксичности. Чаще всего это происходит на кислых и интенсивно орошаемых сточными водами почвах.

У человека и животных катион Zn^{2+} входит в состав более чем 20 ферментов. Роль цинка в составе фермента заключается либо в непосредственном связывании и поляризации субстрата, либо во взаимодействии с ним через связанные молекулы воды или гидроксид-ионы. Случаи острого отравления цинком отмечаются главным образом на предприятиях цветной металлургии и при употреблении кислых соков, которые хранились в оцинкованной стальной посуде. В целом же цинк относительно малотоксичен. Его ядовитость связана главным образом с присутствующим в нем кадмием.

Кадмий. Это серебристо-белый, мягкий, пластичный металл. Он проявляет гораздо большую химическую устойчивость, чем цинк. Кадмий не взаимодействует с сухим воздухом. Во влажном воздухе он покрывается тонкой защитной оксидной пленкой. Расплавленный кадмий сгорает на воздухе с образованием оксида кадмия CdO бурого цвета, взаимодействует с галогенами с образованием *галогенидов* состава $Cd\Gamma_2$, где $\Gamma = F, Cl, Br$ и I , и с серой с образованием сульфида кадмия CdS . При сплавлении кадмия с фосфором образуются **фосфи́ды кадмия** Cd_3P_2 и CdP_2 . Кадмий не реагирует с водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором. Гидрид кадмия CdH_2 и нитрид кадмия Cd_3N_2 получены косвенным путем.

Кадмий реагирует с кислотами медленнее, чем цинк, и совсем не взаимодействует с растворами сильных оснований.

Соединения кадмия. Катион Cd^{2+} более крупный, чем катион Zn^{2+} , поэтому у него чаще встречаются соединения с координационным числом 6. К ним относятся комплексные ионы: катион гексаамминкадмия(II) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и гексацианокадмат(II)-ион $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Из солей кадмия хорошо растворимы *галогениды* $\text{Cd}\Gamma_2$, где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, **нитрат кадмия** $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и **сульфат кадмия** CdSO_4 . Их растворы имеют слабокислую реакцию вследствие гидролиза по катиону. Из водных растворов эти соли выделяются в виде бесцветных кристаллогидратов. Практически нерастворимы в воде **карбонат кадмия** CdCO_3 и **сульфид кадмия** CdS .

При действии сильных оснований на растворы солей Cd^{2+} выделяется практически нерастворимый в воде **гидроксид кадмия** $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Амфотерные свойства у этого основания выражены гораздо слабее, чем у $\text{Zn}(\text{OH})_2$. С сильными основаниями он реагирует с трудом: при длительном кипячении в концентрированных растворах щелочей образуются неустойчивые гексагидросокадмат(II)-ионы $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$.

При прокаливании $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получают **оксид кадмия** CdO — *амфотерный оксид с преобладанием основных свойств*: он легко взаимодействует с кислотами, а со щелочами реагирует только при сплавлении.

Кадмий в природе. Геохимические свойства кадмия подобны свойствам цинка. Однако он проявляет большее сродство к сере и более подвижен в кислых средах. При выветривании горных пород кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде аквакатионов или других комплексных ионов. В почвах кадмий наиболее подвижен при pH от 4,5 до 5,5. При понижении кислотности его растворимость уменьшается, а при pH выше 7,5 его подвижность определяется растворимостью CdCO_3 . Растворимые формы кадмия легко доступны растениям. Большая часть его накапливается в тканях корней. В избыточных концентрациях кадмий токсичен для растений, так как он нарушает деятельность ферментов. В микроорганизмах он ингибирует процесс восстановления нитрит-иона до монооксида азота. Накапливаясь в растениях, кадмий может становиться опасным для животных и человека, использующих эти растения в пищу.

Для человека и животных кадмий — кумулятивный яд: однажды попав в организм, он выводится из него чрезвычайно медленно. Хроническое отравление кадмием вызывает разрушение печени и почек, приводит к ломкости костей в результате

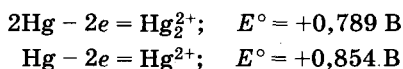
потери кальция. В организм кадмий поступает с пищей и водой. Для человека существенным источником кадмия может оказаться курение табака.

Источники загрязнения окружающей среды кадмием — это свинцово-цинковые рудники, предприятия цветной металлургии, орошение полей сточными водами и некоторые фосфорные удобрения.

Ртуть. Это единственный металл, находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре ($t_{пл} = -38,87\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 356,58\text{ }^\circ\text{C}$). Жидкая ртуть имеет серебристо-белый цвет, кристаллы твердой ртути и ее пары бесцветны. Она обладает очень высокой летучестью при комнатной температуре (в 1 м^3 воздуха, насыщенного парами ртути при $25\text{ }^\circ\text{C}$, содержится 20 мг Hg) и необычно высокой для металлов растворимостью в неполярных и полярных растворителях (в 100 г воды растворяется $6 \cdot 10^{-6}\text{ г Hg}$). Ртуть образует сплавы (*амальгамы*) со многими металлами.

Ртуть довольно инертна в химическом отношении. Она не реагирует с водородом, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором. В сухом воздухе она не окисляется кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой, при нагревании до температур выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется до **оксида ртути(II)** HgO красного цвета. Ртуть активно взаимодействует с галогенами с образованием *галогенидов* $\text{Hg}_2\Gamma_2$ и $\text{Hg}\Gamma_2$ (где $\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$) и с серой с образованием **сульфида ртути** HgS .

Положительные значения стандартных электродных потенциалов для полуреакций



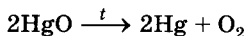
свидетельствуют о том, что ртуть, находящаяся ниже водорода в ряду напряжений металлов (см. табл. 12.3), не вытесняет его из воды и растворов кислот-неокислителей, поэтому ртуть не растворяется в разбавленных серной и хлороводородной кислотах. Ее могут растворить только те кислоты, которые проявляют свойства сильных окислителей за счет изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав анионов, например азотная и горячая концентрированная серная кислоты. С щелочами ртуть не взаимодействует.

В отличие от цинка, проявляющего единственную степень окисления +2, и кадмия, у которого степень окисления +1 чрезвычайно неустойчива, ртуть входит в состав сравнимых по прочности соединений в двух степенях окисления: +1 и +2.

Соединения ртути(II). В подавляющем большинстве соединений ртути(II) преобладает ковалентный тип химической связи. Только **дифторид ртути** HgF_2 , в котором атом ртути связан с атомами наиболее электроотрицательного из химических элементов — фтора, проявляет свойства ионного соединения. Он образует ионную кристаллическую решетку, имеет гораздо более высокие температуры плавления и кипения, чем другие дигалогениды ртути, при растворении в воде полностью гидролизуются. **Дихлорид ртути** HgCl_2 (тривиальное название — *сулема*), **дибромид ртути** HgBr_2 и **диодид ртути** HgI_2 — ковалентные соединения. Пары ковалентных дигалогенидов ртути, а также кристаллы HgCl_2 , HgBr_2 и желтой модификации HgI_2 состоят из линейных молекул $\Gamma\text{—Hg—}\Gamma$, которые практически не диссоциируют в водных растворах. Растворимость дихлорида ртути в воде довольно велика (0,27 моль/1000 г H_2O при 25 °C) и существенно возрастает при повышении температуры. В ряду $\text{HgCl}_2\text{—HgBr}_2\text{—HgI}_2$ растворимость резко уменьшается, гораздо лучше эти вещества растворяются в органических растворителях. Подобно дихлориду довольно хорошо растворяется, но практически не диссоциирует в воде **дицианид ртути** $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Дихлорид ртути используют как сильный антисептик в медицине, как протраву для семян в сельском хозяйстве и для дубления кож в легкой промышленности.

В меньшей степени, чем HgF_2 , ионные свойства проявляют соли ртути(II) и сильных кислот: **нитрат ртути** $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, **сульфат ртути** HgSO_4 и **перхлорат ртути** $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Эти соли хорошо диссоциируют в воде и подвергаются сильному гидролизу по катиону, поэтому их водные растворы устойчивы только при сильном подкислении.

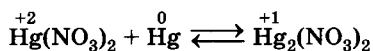
Если к раствору, содержащему катионы Hg^{2+} , при комнатной температуре добавить раствор щелочи, то образуется не гидроксид ртути(II), а осадок **оксида ртути(II)** HgO желтого цвета. Если эту реакцию проводить с использованием горячих растворов, то получается осадок HgO красного цвета. Желтая и красная формы различаются только размерами кристаллов. Выделить гидроксид ртути(II) не удастся. Оксид ртути в небольшой степени растворим в воде. Его растворимость составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л для желтого и $2,4 \cdot 10^{-4}$ для красного HgO . Этот раствор проявляет свойства слабого амфотерного основания, с преобладанием основных свойств. При нагревании оксид ртути(II) разлагается:



Желтый и красный оксид ртути(II) используют как пигменты красок для морских судов, так как они предотвращают обрастание моллюсками. Желтый HgO используют в медицине: он входит в состав кожных мазей.

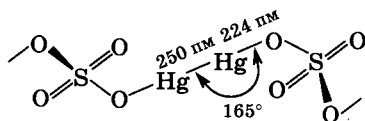
Катион Hg^{2+} образует тетраэдрические комплексные соединения, в которых он проявляет координационное число 4, и линейные комплексные соединения, где его координационное число равно 2. Прочные координационные сферы образуются с участием галогенид-ионов Cl^- , Br^- и I^- , например тетраиодомеркурат(II)-ион $[\text{HgI}_4]^{2-}$, для которого общая константа нестойкости равна $1,8 \cdot 10^{-30}$. Высока также устойчивость координационных сфер, в которых имеются лиганды с донорными атомами углерода, азота, фосфора и серы.

Неорганические соединения ртути(II) проявляют свойства окислителей. Например, при взаимодействии нитрата ртути и металлической ртути происходит реакция компрорпорционирования:



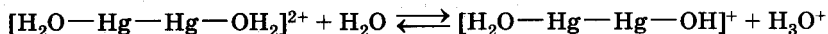
Для ртути(II) характерно образование ртутьорганических соединений, в которых атом ртути соединен с органическим радикалом посредством ковалентной σ -связи $\text{Hg}-\text{C}$. К их числу относятся диметилртуть $\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$, диэтилртуть $\text{H}_5\text{C}_2-\text{Hg}-\text{C}_2\text{H}_5$ и дифенилртуть $\text{H}_5\text{C}_6-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_5$, которые играют важную роль в процессах миграции ртути в природе, и используемый для протравливания семян фунгицид хлорид этилртути $\text{H}_5\text{C}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$ (гранозан).

Соединения ртути(I). В водных растворах соединений ртути(I) присутствует гидратированный катион диртути $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$, который для простоты часто обозначают как $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$ или Hg_2^{2+} . Два атома ртути соединены в этом катионе прочной ковалентной σ -связью, образованной за счет перекрывания гибридных *sp*-орбиталей. Такая же химическая связь существует и в линейных молекулах $\Gamma-\text{Hg}-\text{Hg}-\Gamma$, из которых состоят кристаллы всех галогенидов ртути(I), даже фторида Hg_2F_2 . Все галогениды $\text{Hg}_2\Gamma_2$ малорастворимы в воде. Малорастворим в воде также сульфат ртути(I) Hg_2SO_4 , кристаллы которого состоят из бесконечных молекул:

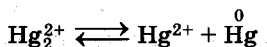


Хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 (тривиальное название — каломель) используют как антисептик.

Хорошо растворимы в воде нитрат и перхлорат ртути(I). Бесцветные кристаллы $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержат линейные катионы $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$, которые не разрушаются и при растворении этих кристаллов в воде. Растворы этих солей имеют кислую реакцию вследствие гидролиза по катиону:



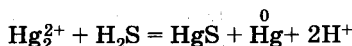
Катионы диртути могут диспропорционировать, поэтому в растворах солей ртути(I) всегда присутствуют соли ртути(II):



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = \frac{1}{170},$$

однако в присутствии реагентов, которые образуют прочные комплексные или малорастворимые соединения с Hg^{2+} , равновесие смещается вправо. Например, при добавлении сероводорода образуется практически нерастворимый сульфид ртути(II) черного цвета:



Сульфид ртути(I) не известен.

Диспропорционирование Hg_2^{2+} объясняет ограниченное число устойчивых соединений ртути(I), в том числе и комплексных соединений. Известны комплексные соединения ртути(I) только с теми лигандами, которые не образуют прочные координационные сферы с Hg^{2+} , например с оксалат-, пиррофосфат- и триполифосфат-ионами.

Соединения ртути(I) могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Сильные окислители окисляют их до соединений ртути(II). Сильные восстановители восстанавливают соединения ртути до металлической ртути.

Ртуть в природе. Металлическая ртуть и все ее соединения токсичны для растений и животных. Ее поведение в окружающей среде определяется главным образом следующими свойствами:

- образование прочных связей $\text{Hg}-\text{S}$;
- образование ртутьорганических соединений;
- высокая летучесть элементной ртути.

Содержание ртути в земной коре составляет $7,0 \cdot 10^{-6}\%$. Магматические породы содержат мало ртути, гораздо большее ее в осадочных породах. Особенно много (до $4 \cdot 10^{-2}\%$) ртути в богатых органическим веществом глинистых сланцах. Ртуть относят к рассеянным элементам, потому что всего 0,02% этого металла находится в достаточно концентрированном виде в месторождениях. Основной рудный минерал ртути, который служит сырьем для ее производства, это *киноварь* HgS красного цвета. При выветривании ртуть малоподвижна. Накопление ртути в почвах связано с предприятиями по получению хлора и гидроксида натрия, где ее в больших количествах используют в качестве жидких катодов, с заводами, на которых производят изделия, содержащие металлическую ртуть, например медицинские термометры, с применением ртутьсодержащих фунгицидов в сельском хозяйстве. Большую роль в поведении ртути в почве играет ее взаимодействие с органическим веществом, особенно метилирование элементной ртути. Метилирование могут осуществлять многие организмы, в том числе и микроорганизмы, но оно может происходить и без их участия, абиотически. Некоторые типы бактерий и дрожжей способны восстанавливать Hg^{2+} до Hg^0 . При участии микроорганизмов может происходить и окисление элементной ртути. Для большинства растений даже в условиях роста на почвах с сильно повышенным содержанием ртути ее дополнительное потребление через корни ничтожно мало, но растения могут поглощать пары ртути, которые ускоряют процессы старения, стимулируя выработку этилена. Таким образом, наиболее опасный токсикант для растений — это элементная ртуть, а не ее соединения.

Случаи отравления людей ртутью и ее соединениями можно разделить на две группы: 1) отравления, связанные с профессиональной деятельностью (работой на химических и металлургических заводах) и вызываемые чаще всего вдыханием паров элементной ртути, 2) отравления людей пищевыми продуктами, зараженными ртутьсодержащими веществами. В последнем случае речь чаще всего идет о рыбе, а причиной отравлений служит катион метилртути CH_3Hg^+ . Отмечены также случаи употребления в пищу зерна, обработанного ртутьсодержащими фунгицидами. Элементная ртуть и CH_3Hg^+ нарушают деятельность периферийной и центральной нервной системы. Причиной токсичности Hg^{2+} является его взаимодействие с сульфгидрильными группами белков.

23.10. Особенности лантаноидов и актиноидов

Закономерное изменение и близость свойств элементов в подгруппах периодической системы — следствие одинакового или близкого строения валентных электронных оболочек атомов. В основе близости свойств переходных f -металлов также лежит сходство их валентных оболочек.

Причина сходства лантаноидов и актиноидов состоит в том, что при увеличении зарядов ядер у этих металлов застраиваются внутренние, невалентные $4f$ - и $5f$ -подуровни, а валентные s - и d -подуровни остаются одинаково или почти одинаково заселенными электронами. (См. электронные формулы f -элементов в короткопериодном варианте периодической таблицы на первом форзаце.)

В отличие от элементов, образующих А- или В-подгруппы, лантаноиды и актиноиды составляют семейства, расположенные в периодической системе горизонтально. Они включены в шестой и седьмой периоды (см. второй форзац).

Лантаноиды. Это серебристо-белые, пластичные металлы, близкие по большинству физических свойств к щелочно-земельным металлам. С ростом атомного номера металлические и ионные радиусы лантаноидов в заметной мере уменьшаются. Это явление называется *лантаноидным сжатием*. Оно является причиной значительного роста плотности лантаноидов: от 6,19 у лантана La до 9,87 у лютеция Lu.

Подобно щелочно-земельным металлам, лантан и лантаноиды — электроотрицательные металлы, сильные восстановители. На воздухе они покрываются оксидной пленкой, с водой и кислотами взаимодействуют с выделением водорода и образованием соединений с характерной для них устойчивой степенью окисления +3. Именно катионы M^{3+} образуют большинство их соединений, в которых лантаноиды проявляют значительную ионность связей. Их фториды MF_3 , оксиды M_2O_3 и сульфиды M_2S_3 — солеподобные, нерастворимые в воде тугоплавкие вещества. Их гидроксиды $M(OH)_3$ являются довольно сильными основаниями. Катионы M^{3+} в водных растворах сильно гидратированы. С анионами одноосновных и серной кислот катионы M^{3+} образуют растворимые в воде соли типа $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Известны многочисленные комплексные соединения лантаноидов. Многие соли редкоземельных металлов имеют характерные окраски, обусловленные возможностью перехода их f -электронов на вакантные высележающие орбитали. Наряду со степенью окисления +3 некоторые из лантаноидов могут проявлять более высокую степень

окисления +4 и более низкую +2. Церий Ce, празеодим Pr и тербий Tb в степени окисления +4 — сильные окислители. Европий Eu, самарий Sm, иттербий Yb, тулий Tm и неодим Nd в степени окисления +2 — восстановители.

Ни один из лантаноидов не может быть отнесен к числу незаменимых микроэлементов, хотя некоторые из них в незначительных количествах присутствуют в биомассе растений. Сведений об экологической опасности лантаноидов нет.

Актиноиды. Это серебристо-белые пластичные металлы, по химическим свойствам близкие к лантаноидам, но отличающиеся от них гораздо более широким разнообразием степеней окисления. По восстановительным свойствам актиноиды превосходят лантаноиды и щелочно-земельные металлы. На воздухе они покрываются оксидными пленками, легко реагируют с H_2 , O_2 , N_2 и галогенами. В водных растворах существуют гидратированные катионы актиноидов с зарядами +2, +3, +4. Те из актиноидов, у которых наиболее устойчивы степени окисления +5 и +6, в водных растворах существуют в виде гидратированных катионов MO_2^+ и MO_2^{2+} .

В химии урана, который является основным ядерным горючим, наибольшее значение имеют следующие его соединения: хорошо растворимые в воде сульфат уранила UO_2SO_4 и нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$, содержащие катион уранила UO_2^{2+} , диоксид урана UO_2 и газообразный гексафторид урана UF_6 , который используют для разделения изотопов урана ^{235}U и ^{238}U .

Производство урана и плутония осуществляется в промышленных масштабах. Изотопы этих элементов ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu расщепляются нейтронами в ядерных реакторах с огромными энергетическими эффектами. Изотопы ^{235}U и ^{239}Pu используются в ядерном оружии. Плутоний получают в ядерных реакторах-размножителях из ^{238}U .

Все актиноиды токсичны и радиоактивны. Уран содержится в природных фосфатных рудах. Если при изготовлении фосфорных удобрений не осуществляют отделение урана, то он может рассеиваться вместе с удобрениями и загрязнять окружающую среду.

23.11. Экология и токсикология металлов

В настоящее время годовое производство многих металлов равно или превышает их естественное содержание в годовом приросте биомассы. Это нарушает естественный круговорот металлов, вызывает загрязнение атмосферы, почвенных, грунто-

Таблица 23.7. Оценки добычи и содержания в годовом приросте биомассы токсичных металлов, а также их предельно допустимые концентрации в воздухе и питьевой воде

Характеристика	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Годовая добыча, тыс. т	10^3	10^4	$7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	10	$4 \cdot 10^3$
Содержание в годовом приросте биомассы, тыс. т	10^3	10^4	10^2	10^3	10^3	1	1	10
Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м ³	0,2	0,01	0,5	1	6	0,1	0,01	0,01
Предельно допустимая концентрация в питьевой воде, мг/л	0,1	1	0,1	1,0	0,03	0,01	0,005	0,1

вых, континентальных вод в целом (рек, водоемов и т. п.), а также самих почв. В результате нарушения круговоротов токсичных металлов в больших регионах Северной Америки зафиксированы несоответствия между масштабами естественного поступления металлов в окружающую среду (вследствие выветривания и эрозии почв и горных пород) и их выносом с речными стоками. Так, в стоках рек оказалось свинца в 2 раза, ртути в 18 раз, никеля в 5 раз больше, чем в продуктах выветривания и эрозии.

В табл. 23.7 рассмотрены восемь из числа токсичных металлов. Они отобраны по двум причинам: их производится или очень много, или они обладают высокой токсичностью и потому могут представлять опасность для человека, животных и экосистем в целом.

В табл. 23.8 показан характер токсичного действия этих металлов на человека.

Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексобразовании.

Полагают, что избыточное содержание катионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} приводит к замещению ими других катионов в активных центрах ферментов. Катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} образуют прочные связи с серосодержащими донорными группами ферментов, вытесняя менее прочно связанные катионы. В обоих случаях ферменты ингибируются. Помимо этого известно, что многие из перечисленных катионов спо-

Таблица 23.8. Токсичное действие некоторых металлов на организм человека

Металл	Поражаемый орган (заболевание)
Хром	Печень (цирроз), почки (хронический нефрит), легкие (рак), кожа (дерматиты)
Марганец	Центральная нервная система (марганцевый паркинсонизм), органы дыхания (бронхиальная астма, аллергия), кожа (экземы, дерматиты)
Никель	Легкие и желудок (рак), периферическая нервная система (подострая миело-оптико-нейропатия), легкие, сердце, почки
Медь	Печень, почки, центральная нервная система
Цинк	Почки
Кадмий	Скелет (ломкость костей), почки (протеинурия), легкие, простата, семенники, сердце, печень
Ртуть	Нервная система
Свинец	Нервная система, почки

способны связываться с азотистыми основаниями ДНК и фосфатными группами различных биоактивных молекул. Они изменяют проницаемость мембран, сильно затрудняют окислительное фосфорилирование и синтез белков. У растений эти воздействия приводят к резкому падению скорости фотосинтеза и накопления биомассы.

Приведенные в табл. 23.7 и 23.8 характеристики дают лишь общую ориентацию в отношении экологической опасности и токсичности металлов. Их реальная опасность в конкретных условиях сельскохозяйственного производства зависит от большого числа факторов.

Среди этих факторов важнейшими являются следующие.

- Способность растений к избирательному поглощению металлов из почвы и накоплению в тканях. Эта способность сильно различается для дикорастущих и культурных растений, она индивидуальна для видов растений. Чаще всего содержание металлов в биомассе растений меньше их среднего содержания в почвах. Растения обладают определенными средствами защиты от избытка токсичных металлов в почвах. На молекулярном уровне действует механизм связывания металлов в комплексы содержащими серу белками, которые выводят металлы из клеточной среды. На клеточном и физиологическом уровнях действует концентрирование катионов в вакуолях, стенках клетки и в отмирающих органах (листьях, корнях) и т. п.

• **Металлы в почвах** находятся в основном в виде трудно усвояемых неорганических соединений. В почвенной влаге растворена очень малая часть их запаса в почве. Коллоидные, глинистые и гумусовые вещества являются резервом усваиваемых растениями ионов, которые попадают в почвенный раствор в результате ионного обмена.

• **Корневые волоски** растений выделяют органические кислоты — хелатообразователи, которые сильно увеличивают растворимость многих минеральных частиц и связывают содержащиеся в них катионы металлов в непосредственно усвояемые хелатные комплексы.

• **Усвояемость токсичных металлов** определяется химической формой, в которой они попадают в почву. Наибольшую опасность представляют непосредственно усвояемые ионы и сильно диспергированные, легко растворимые соединения. К их числу, например, относится легко испаряющийся тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$, который гидролизуеться и восстанавливается в почве до Pb^{2+} . Важными внешними факторами, увеличивающими концентрации токсичных металлов в почвенных растворах, являются высокие дозы удобрений и кислотные дожди, вызывающие растворение почвенных и привнесенных частиц с высоким содержанием металлов.

• **Растениям** присуща неспособность полностью исключать ненужные ионы. При высоких концентрациях ионы проходят через мембраны корневых волосков и аккумулируются растениями.

• **Важнейшим фактором** является загрязнение почв токсичными металлами. Источники загрязнения могут быть различными по количественным и качественным показателям. Для некоторых рудодобывающих, перерабатывающих и производящих металлы производств характерно выделение больших количеств пыли, переносимой ветром на большие расстояния. Попадая в почву, частицы пыли растворяются и чрезвычайно медленно связываются в химически нетоксичные формы, надолго повышая содержание токсичных металлов в почвенных коллоидах и водах. Значительные количества Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, U рассеиваются в виде дыма тепловых электростанций, работающих на каменном угле. Некондиционные удобрения (суперфосфат, шлаки металлургических производств и т. п.) сами являются источником Cr, Co, Cu, Ni, Zn, As, Pb, U.

• **Очень важным фактором** является аккумуляция токсичных металлов в почвах. Долговременное действие источников загрязнения вызывает их накопление в почвах. Естественный унос с грунтовыми и почвенными водами, с дождевыми и весен-

ними паводками выводит токсичные металлы медленно, так как они сильно поглощаются почвенными коллоидами. Время удаления токсичных металлов из почв составляет десятки, а иногда и сотни лет.

• Токсичное воздействие металлов не ограничивается вредным действием на растения. Под этим воздействием оказываются микроорганизмы, многочисленные насекомые, обитающие в почве и на ее поверхности. В результате изменяются сама экосистема, условия обитания в ней и ее пригодность для использования в сельскохозяйственных целях.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите перечисленные ниже соединения ванадия: $[V(H_2O)_6]SO_4$, $(VO_2)_2SO_4$, NH_4VO_3 , V_2O_5 , Na_2HVO_4 , Na_3VO_4 . Определите в каждом из них степень окисления ванадия. Какие из этих соединений устойчивы в водных растворах? Что происходит с каждым из них: а) при увеличении pH; б) при уменьшении pH?
2. Назовите перечисленные ниже соединения хрома: Cr_2O_3 , $CrCl_3$, CrN , $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$. Какие степени окисления проявляет в них хром? Что произойдет, если на каждое из этих соединений подействовать раствором гидроксида натрия?
3. Назовите перечисленные ниже соединения марганца $[Mn(H_2O)_6]Cl_2$, $[Mn(H_2O)_6]SO_4$, $[Mn(H_2O)_5NH_3]SO_4$, $[Mn(H_2O)_4]SO_4$. Укажите в каждом из них внутреннюю и внешнюю координационную сферу, лиганды, определите координационное число комплексообразователя. Все ли лиганды монодентатные?
4. На упаковке минерального удобрения «Кемира Люкс» указана его масса (20 г) и приведен его состав (%):

Азот общий	16,0	Фосфор	20,6	Медь	0,01
Азот аммонийный	7,9	Калий	27,1	Марганец	0,1
Азот нитратный	8,1	Железо	0,1	Молибден	0,002
		Бор	0,02	Цинк	0,01

В виде каких веществ, по вашему мнению, присутствуют в этом удобрении питательные элементы? Вычислите массу каждого из этих веществ. Получилась ли их общая масса, равной 20 г? Разделите питательные элементы на две группы: макроэлементы и микроэлементы. Все ли питательные элементы присутствуют в «Кемира Люкс»? Содержимого упаковки достаточно для приготовления 20 л питательного раствора. Вычислите для этого раствора молярную концентрацию каждого из веществ, включенных, по вашему мнению, в состав удобрения.

5. Почему из щелочных растворов гексацианоферратов железа(II) и (III) не выпадают осадки гидроксидов? Используя числовые значения констант устойчивости и произведений растворимости, дайте количественный ответ.
6. Назовите следующие комплексные ионы: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^{2-}$. Определите в каждом из них степень окисления катиона железа, его координационное число и дентатность лиганда. Какой из ионов устойчивее в водном растворе, находящемся в контакте с кислородом воздуха? Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций окисления приведены в разделе 23.5, а для полуреакции восстановления молекулярного кислорода в табл. 12.2.
7. Назовите следующие комплексные соединения никеля: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]$, $(\text{Ni}(\text{en})_3)\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. Определите в каждом из них координационное число катиона никеля. Какова дентатность каждого из лигандов?
8. Сделайте вывод о характере распределения токсичных элементов (табл. 23.7) по подгруппам и периодам периодической системы.
9. Почему нельзя готовить пищу, квасить капусту, солить огурцы, консервировать томаты и грибы в оцинкованной и медной посуде?

Список литературы

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.
- Громова О. А., Кудрин А. В. Нейрохимия макро- и микроэлементов. Новые подходы к фармакотерапии. — М.: Алев-В, 2001.
- Карапетьянец М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 2000.
- Кирюшин В. И. Экологизация земледелия и технологическая политика. — М.: МСХА, 2000.
- Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Зигель Х., Зигель А. — М.: Мир, 1993.
- Рэмсден Э. Н. Начала современной химии. — Л.: Химия, 1989.
- Слесарев В. И. Химия. Основы химии живого. — СПб.: Химиздат, 2001.
- Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1994.
- Угай Я. А. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2002.
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т. — М.: Мир, 1988.
- Фримантл М. Химия в действии: В 2 ч. — М.: Мир, 1991.
- Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия. — М.: Колос, 2002.
- Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1. — М.: Советская энциклопедия, 1988; т. 5. — М.: Большая российская энциклопедия, 1998.



- Агрехимия 9
 Азот 6, 8, 49, 54, 62, 124, 176, 385 сл.
 Аквакомплексы 222
 Аквакатионы 73, 216, 223, 326, 529
 Активированный комплекс 21 сл.
 Активность 76 сл.
 — коэффициент 77 сл.
 Активный транспорт 278
 Активный центр 26
 Актиноиды 519, 577
 Акцептор 163
 Алмаз 54, 338
 Альбит 278, 309
 Алюминаты 322
 Алюминий 60, 308 сл., 319 сл.
 Алюмосиликаты 286, 369
 Амальгамы 571
 Аммиак 164, 168, 390 сл.
 Аммония
 — катион 8, 79, 393
 — соли 393
 Аммофоска 281
 Амфиболы 370
 Анионит 276
 Анортит 285, 309
 Антифиданты 7
 Апатит 286, 383
 Аргон 513 сл.
 Арсенаты 451
 Арсениты 451
 Арсин 164, 450
 Астат 493
 Аттрактанты 7
 Ацетилениды 341, 351

 Бактерициды 7
 Барий 284 сл., 306
 Барит 285
 Бёмит 326
 Бериллий 162, 175, 284, 289 сл.
 Биогеохимия 140
 Биохимия 10
 Бишофит 286
 Благородные газы 513

 Бокситы 309
 Бор 6, 162, 175, 308 сл., 312 сл.
 Бораны 313
 Бораты 313, 318
 Бордоская жидкость 564
 Браунит 546
 Бром 54, 492 сл., 508 сл.
 Броматы 509
 Бромоводород 509
 Бромиды 79, 294
 Бура 309
 Буферная емкость 96
 Буферные растворы 94 сл.

 Валентность 160 сл.
 Валентные углы 153
 Ванадий 538 сл.
 Вивинит 551
 Висмут 381, 449 сл.
 Висмутиды 449
 Висмутин 450
 Витерит 285
 Вода 54, 89, 164, 168, 188, 252 сл.
 — жесткость 297
 — хлорная 505
 Водород 18, 154 сл., 174, 239 сл.
 Водородный показатель 91 сл.
 Волновая функция 111 сл., 155 сл.
 Вольфрам 538

 Галит 262, 493
 Галлий 308 сл., 329 сл.
 Галогениды 266, 290, 293, 314, 321, 330, 342, 364, 379, 430, 450, 476
 Гальванический элемент 203 сл.
 Гейзенберга соотношение 110
 Гексафторо-алюминаты 321
 Гексафторофосфаты 431
 Гексафторо-силикаты 364

 Гелий 174, 513 сл.
 Гем 419, 556
 Гематит 554
 Гербициды 7
 Герман 164
 Германий 332 сл., 377 сл.
 Гетерополисоединения 543
 Гибридизация орбиталей 163 сл.
 Гиббса энергия 55 сл., 66, 73, 80, 88, 104, 187, 270, 531
 Гиббсит 325
 Гигроскопичность 74
 Гидразин 12, 398
 Гидраргиллит 324
 Гидратация 72
 Гидриды 245 сл., 266, 290, 292, 313, 321, 330, 363, 379, 450
 Гидродифториды 500
 Гидроксид
 — алюминия 87, 97, 324 сл.
 — аммония 87, 95, 393
 — бария 72
 — бериллия 87, 291
 — ванадия(III) 536
 — висмута 451
 — галлия 330
 — железа(II) 552
 — железа(III) 87, 553
 — индия 330
 — кадмия 570
 — калия 69, 76, 72, 269
 — кальция 72, 295
 — кобальта(II) 558
 — кобальта(III) 559
 — лития 72, 269
 — магния 295
 — марганца(II) 546
 — меди 564
 — натрия 72, 269
 — никеля(II) 561
 — рудия 72, 269
 — свинца 87
 — стронция 72
 — сурьмы 451
 — таллия 330

- хрома(III) 87, 539
- цезия 72, 269
- цинка 87, 568
- Гидрокарбонаты 271, 296
- Гидроксиламин 399
- Гидроксильный показатель 91
- Гидролиз 96 сл., 271
- Гидросульфаты 482
- Гидросульфиды 475
- Гидрофосфаты 435
- Гипонитриты 407
- Гипохлориты 505
- Гипофосфиты 433
- Гипс 286, 454
- Гипсование 7, 305
- Глауберова соль 262
- Глинозем 322
- Глины 309
- Графит 54, 337
- Гремучий газ 244

- Дейтерий 242
- Дентатность 219
- Десиканты 7
- Дефолианты 7
- Диаспор 326
- Диборан 176, 313
- Дигидрофосфаты 435
- Дипольный момент 149 сл.
- Диполь-дипольное взаимодействие 65
- Диспропорционирование 197
- Дихроматы 540
- Дициан 349
- Длина связи 147 сл.
- Добавки кормовые 8
- Доломит 285
- Донор 163

- Железо 6, 8, 550 сл.
- Железный купорос 551

- Закон
 - Авогадро 14
 - Гесса 47
 - действующих масс 21, 31
 - кратных отношений 13
 - основной геохимии 141
 - разведения Оствальда 85
- периодический Менделеева 128
- постоянства состава 13
- простых объемных отношений 14
- сохранения массы 12
- сохранения энергии 42
- эквивалентов 15 сл.
- Заряд
 - эффективный 134, 149
- Золото 54
- Зооциды 7

- Известкование 7, 305
- Известняк 286
- Индий 308 сл., 329 сл.
- Индикаторы 93
- Инертные газы 513
- Инсектициды 7
- Иод 8, 18, 492 сл., 508 сл.
- Иодаты 509
- Иодиды 79, 294
- Иодоводород 18, 20, 509
- Ион-дипольное взаимодействие 66, 273
- Иониты 276
- Ионная сила 78
- Ионный обмен 276, 301
- Ионофоры 275

- Кадмий 569 сл.
- Каинит 262, 286
- Калий 6, 8
- Калимагнезия 280 сл.
- Каломель 574
- Кальций 8, 292 сл.
- Кальцит 286, 553
- Каолинит 372
- Карбамид 400
- Карбиды 267, 295, 315, 341, 351
- Карбин 336
- Карбоаммофоска 281
- Карбонаты 295, 352
- Карбонилы 346
- Карборунд 367
- Карналлит 262, 286, 493
- Катализ 25
- Катионит 276
- Квантовые числа 113 сл.
- Кварц 365
- Квасцы 326, 482
- железные 553
- железо-аммонийные 553
- Кернит 309
- Киноварь 575
- Кислород 54, 162, 176, 453 сл.
- Кислота
 - азотистая 86, 408 сл.
 - азотная 54, 72, 410 сл.
 - азотноватистая 407
 - борная 316
 - бромноватая 509
 - бромноватистая 509
 - бромоводородная 72, 509
 - гексафторокремниевая 364
 - гексафторфосфорная 431
 - германиевая 379
 - дифосфорная 438
 - дихромовая 540
 - иодная 509
 - иодноватая 509
 - иодноватистая 509
 - иодоводородная 72, 509
 - марганцовая 72, 548
 - металалюминиевая 322
 - метаборная 317
 - метамышьяковистая 451
 - ортокремниевая 86, 367
 - ортомышьяковая 451
 - ортомышьяковистая 451
 - ортотеллуровая 490
 - ортофосфорная 54, 68, 86, 434 сл.
 - пиросерная 483
 - пиррофосфорная 438
 - плавиновая 499
 - селенистая 489
 - селеновая 489
 - селеноводородная 489
 - серная 67, 72, 480 сл.
 - сернистая 479
 - сероводородная 15
 - синильная 350
 - соляная 76
 - суперфосфорная 437
 - теллуристая 489
 - теллуриводородная 489
 - тетраборная 318

- тиосерная 484
- тиоугольная 349
- тиоциановая 485
- трисерная 483
- тримета-
- фосфорная 439
- трифосфорная 438
- трицикло-
- фосфорная 439
- угольная 86, 351
- фосфористая 434
- фосфорная 434
- фосфорно-
- ватистая 433
- фторородородная 499
- хлористая 506
- хлорная 72, 77, 507
- хлорноватая 507
- хлорноватистая 505
- хлороводородная 72, 76
- хромовая 540
- циановодородная 350
- Кислоты
 - борные 315 сл.
 - кремниевые 367
 - метафосфорные 439
 - нуклеиновые 417 сл., 442
 - полиборные 318
 - поликремниевые 368
 - полисерные 483
 - политионовые 485
 - полифосфорные 438
 - ультрафос-
 - форные 440
 - фосфорные
 - конденсированные 437
- Кларк 141
- Кобальт 6, 8, 556 сл.
- Комплексные
- соединения 214 сл., 275, 300, 327, 380, 396, 467, 533
 - инертные 237
 - лабильные 237
 - многоядерные 222
- Комплексообразова-
- тель 214, 230
- Консерванты 8
- Константы
 - диссоциации 84 сл.
 - гидролиза 100 сл.
 - нестойкости
 - комплекса 225 сл.
 - равновесия 32 сл., 85, 100, 224
 - скорости реакции 22
 - устойчивости
 - комплекса 223 сл., 275
- Концентрация
 - моляльная 69
 - молярная 67
- Корунд 322
- Коферменты 26
- Коэффициенты
 - активности 74 сл.
 - стехиометрические 12
- Краун-эфиры 220
- Кремний 332 сл., 362 сл.
- Кремнезем 365
- Криолит 319, 321
- Криптанды 221
- Криптиты 221
- Криптон 513 сл.
- Кристалло-
- гидраты 74, 274
- Кристаллы 177 сл.
 - ионные 178 сл.
 - каркасные 186
 - металлические 182 сл.
 - молекулярные 184 сл.
- Ксенон 513 сл.
- Купоросы 482
- Лангбейнит 262
- Лантаноидное
- сжатие 576
- Лантаноиды 519, 576 сл.
- Лед 253
- Ле Шателье принцип 35
- Лиганды 214
 - ионофоры 275
 - макро-
 - циклические 220
 - монодентатные 218
 - полидентатные 219
- Лимитирующая
- стадия 22
- Литий 162, 174, 281
- Лонсдейлит 339
- Магнетит 554
- Магнитный
- железняк 554
- Магний 8, 292 сл.
- Макроудобрения 6
- Макроэлементы 142
- Малахит 353
- Манганит 547
- Манганаты 547
- Марганец 6, 8, 545 сл.
- Масса
 - молярная 11
 - молярная
 - эквивалента 16
 - Массовая доля 68
 - Медь 6, 8, 54, 561 сл.
 - Мелиоранты
 - химические 7
 - Метабисульфиты 480
 - Метагидроксид
 - алюминия 326
 - Металлы 138, 264
 - переходные 518 сл.
 - платиновые 133, 519
 - щелочно-
 - земельные 285 сл.
 - щелочные 261 сл.
 - Метан 164, 168, 341
 - Метод
 - валентных
 - связей 154 сл., 231
 - молекулярных
 - орбиталей 170 сл.
 - полуреакций 198 сл.
 - Меченые
 - соединения 126
 - Микроудобрения 6
 - Микроэлементы 6, 142
 - Мирабилит 262
 - Молибдаты 543
 - Молибден 6, 8, 538, 542 сл.
 - Молибденит 544
 - Молибдит 544
 - Моль 11
 - Монтмориллонит 375 сл.
 - Мора соль 551
 - Мусковит 309, 371
 - Мышьяк 381, 449 сл.
 - Надпероксиды 459
 - Натрий 8, 261 сл.
 - Натриевый насос 278
 - Неон 162, 513 сл.
 - Никель 559 сл.
 - Нитраты 296, 410 сл.
 - Нитриды 267, 295, 388, 391
 - Нитриты 408
 - Нитроаммофоска 281
 - Нитрозамины 410
 - Облегченная
 - диффузия 277
 - Озон 456, 458

- Озониды 266, 467
Оксид
— алюминия 322 сл.
— бериллия 291
— бора 314
— ванадия(V) 537
— висмута(III) 451
— висмута(V) 451
— галлия(III) 330
— железа(II) 14, 552
— железа(II, III) 554
— железа(III) 554
— индия 330
— калия 266
— кальция 294
— кобальта(II) 558
— кремния 365
— лития 266
— магния 294
— марганца(III) 546
— марганца(IV) 547
— меди 564
— натрия 266
— сурьмы(V) 451
— таллия(I) 330
— хрома(III) 539
— хрома(VI) 540
— цинка 566
Оксиды 266, 466 сл.
— азота 13, 401 сл.
— серы 477 сл.
— углерода 343 сл.
— фосфора 432 сл.
— хлора 503 сл.
Оксония катион 255
Олеум 480
Оливин 285, 369
Олово 332 сл., 377 сл.
Орбитали
— атомные 113, 121 сл., 170 сл.
— валентные 125
— многоцентровые 176
— молекулярные 170 сл.
— разрыхляющие 172
— связывающие 171
Ортоклаз 278
- Парциальное давление 32
Паули принцип 121
Периодаты 509
Перманганаты 548
Пероксиды 459
Пероксид водорода 463 сл.
- Пероксокислоты 466
Перхлораты 507
Пестициды 7
Пироксены 370
Пиросульфиты 547
Пирозинит 480
Полевые шпаты 278, 309, 373
Полиин 337
Поликумулен 337
Полисульфиды 475
Полоний 453 сл., 488
Порядок связи 173
Постоянная
— Авогадро 11
— Планка 110
Потенциал электродный 203 сл.
Правила
— Вант-Гоффа 22
— Ключковского 129 сл.
— Хунда 123
Преципитат 448
Произведение растворимости 79
Протий 242
- Равновесие химическое 29 сл.
Радиус 286, 307
Радиусы
— Ван-дер-Ваальса 137
— ионные 180
— ковалентные 190
— металлические 184
Радон 513
Растворимость 78, 270
Реакции
— гетерогенные 17
— гомогенные 17
— обратимые 30
— экзотермические 44
— эндотермические 44
Регуляторы роста растений 7
Репелленты 7
Ртуть 54, 571 сл.
Рубидий 261, 282
- Свинец 53, 332 сл., 377 сл.
Связь
— водородная 66, 147, 249 сл.
— ионная 147
— ковалентная 146
- координационная 147
— металлическая 147, 182 сл.
— пи 160
— сигарная 147
— сигма 160
— химическая 145 сл.
Селен 8, 453 сл., 488 сл.
Селенаты 489
Селениты 489
Селеноводород 164
Селитры 382
Сера 8, 453 сл., 472 сл.
Серебро 54
Сероводород 164, 474
Сиборгий 538
Силикаты 286, 367, 369
Силаны 164, 363
Силикагель 368
Силициды 268, 295, 363, 367
Сильвин 262, 493
Силы
— Ван-дер-Ваальса 65, 186
— дисперсионные 66
— индукционные 65
— поляризационные 65
— ориентационные 65
— химические 66
— электро-статические 65
Сильвин 262
Сильвинит 280
Система 29
— гетерогенная 41
— гомогенная 41
— закрытая 30
— изолированная 40
— открытая 30
Скорость реакции 17 сл.
Слюды 278, 309
Соединения
— координационные 214
— нестехиометрические 13
Сольватация 71
Спин электрона 121
Сродство к электрону 135
Стекло 366, 369
Стандартное состояние 45
Станнан 164

- Степень
 — диссоциации 85
 — гидролиза 101
 — ионности 149
 — окисления 194, 311
 Стехиометрия 11
 Стибин 164, 450
 Стронций 284 сл., 306
 Сублимация 46
 Сулема 572
 Сульфаны 475
 Сульфиды 267, 295, 433, 474
 Сульфаты 78, 296, 480
 Сульфиты 479
 Суперфосфат 448
 Сурьма 381, 449
- Таллий 308 сл., 329 сл.
 Теллур 453 сл., 488 сл.
 Теллулаты 490
 Теллуриды 490
 Теллуриды 490
 Теллуриды 490
 Теория кристаллического поля 233
 Технология химическая 5
 Тиосульфаты 484
 Тиоцианаты 485
 Титр 70
 Тритий 242
- Удобрения
 — азотные 423
 — калийные 280
 — комплексные 6
 — минеральные 6
 — простые 6
 — фосфорные 447
 Углерод 162, 332 сл., 336 сл.
 Уравнение
 — Аррениуса 23
 — Больцмана —
 Планка 52
 — де Бройля 110
 — Нернста 208 сл.
- термохимическое 44
 — Шрёдингера 112, 154
 Уран 577
- Фактор**
 эквивалентности 15
 Ферменты 26
 Ферредоксин 486
 Флюорит 286, 492
 Фосген 345
 Фосфаты 297, 434 сл.
 Фосфиды 267, 295, 428
 Фосфины 164, 429
 Фосфиты 434
 Фосфоний 430
 Фосфор 6, 8, 125, 426 сл.
 Фосфорит 286, 383
 Франций 261, 282
 Фтор 8, 162, 176, 188, 492 сл.
 Фториды 293, 496 сл.
 Фтороводород 243, 249, 498 сл.
 Фуллерены 338
 Фунгициды 7
- Хелаты 219
 Хемостерилизаторы 7
 Химизация 5 сл.
 Химия 4
 Хлор 8, 188, 492 сл., 500 сл.
 Хлораты 507
 Хлориды 79, 294
 Хлориты 506
 Хлороводород 501
 Хлорокись меди 564
 Хлорофилл 220, 302, 419
 Хром 538 сл.
 Хроматы 540
 Хромовая смесь 541
- Цезий 54, 261, 282
 Целестин 285
 Цемент 305
 Циановодород 350
 Цианамид 351
 Цианиды 350
 Цинк 6, 8, 566 сл.
- Чаоит 337
- Шенит 262
 Шунгит 338
- Щелочи 261**
- Эквивалент химический 15
 Экранирование 134
 Электрод водородный 204
 Электроотрицательность 136
 Электролиты 71
 Электронный остов 125
 Элементы
 — атмосферные 142
 — биогенные 520
 — литофильные 142
 — редкие 142
 — редкие рассеянные 142
 — сидерофильные 142
 — токсичные 578
 — халькофильные 142
- Энергия**
 — активации 24
 — атомизации 184
 — внутренняя 41 сл.
 — ионизации 134, 263, 287, 311
 — кристаллической решетки 180
 — расщепления 234
 — химической связи 147 сл., 187
- Энзимы 26**
 Энтальпия 41 сл., 80, 88, 105, 187, 273
 Энтропия 49 сл., 80, 88, 105, 187
- Эффект**
 — макроциклический 229
 — хелатный 228



Предисловие	3
-------------------	---

Ч А С Т Ь 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Глава 1. Химия и сельское хозяйство	
1.1. Химия: наука и технология	4
1.2. Химизация сельского хозяйства	5
1.3. Влияние химии на биологические и сельскохозяйственные науки	9
Глава 2. Основные понятия и законы стехиометрии	
2.1. Основные понятия стехиометрии	11
2.2. Законы стехиометрии	12
Глава 3. Химическая кинетика	
3.1. Скорость химической реакции	17
3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции	20
3.3. Зависимость скорости реакции от температуры	22
3.4. Катализ	25
3.5. Значение химической кинетики	27
Глава 4. Химическое равновесие	
4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия ..	29
4.2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	35
4.3. Значение химических равновесий в природе	37
Глава 5. Энергетика химических реакций	
5.1. Основные понятия	40
5.2. Энтальпия	41
5.3. Энтропия	49
5.4. Энергия Гиббса	55
5.5. Значение и применение энергетики химических реакций	58
Глава 6. Растворы. Причины образования и состав	
6.1. Причины образования растворов	64
6.2. Способы выражения состава растворов	67
6.3. Значение растворов в химии и биологии	70

Глава 7. Растворы сильных электролитов	
7.1. Диссоциация сильных электролитов	71
7.2. Коэффициенты активности	74
7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде	78
7.4. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований	79
7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов	80
7.6. Значение сильных электролитов в природе	83
Глава 8. Растворы слабых электролитов	
8.1. Диссоциация слабых электролитов	84
8.2. Типы слабых электролитов	86
8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах	87
8.4. Ионное произведение воды	89
8.5. Водородный показатель	91
8.6. Буферные растворы	94
8.7. Гидролиз солей	96
8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, геохимии	106
Глава 9. Строение атома	
9.1. Электроны и атомное ядро	108
9.2. Квантово-механические принципы строения вещества	109
9.3. Квантовые числа. Энергии и конфигурации электронных орбиталей атома	114
9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме	121
9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома	125
9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии	126
Глава 10. Периодический закон Д. И. Менделеева	
10.1. Современная формулировка периодического закона	128
10.2. Структура периодической системы Д. И. Менделеева	129
10.3. Периодичность изменения свойств атомов элементов	134
10.4. Периодичность изменения общих химических свойств элементов	138
10.5. Периодическая система и распространенность химических элементов в природе	140
Глава 11. Химическая связь	
11.1. Типы и характеристики химической связи	145
11.2. Метод валентных связей	154
11.3. Метод молекулярных орбиталей	170

11.4. Твердое состояние	177
11.5. Применение теории химической связи в химии и биологии	187
Глава 12. Окислительно-восстановительные реакции	
12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители	194
12.2. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций	198
12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы	203
12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах и константы их равновесия	208
12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве	211
Глава 13. Комплексные соединения	
13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений	214
13.2. Номенклатура комплексных соединений	216
13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами	218
13.4. Многоядерные комплексы	222
13.5. Комплексные соединения в водных растворах	222
13.6. Теория координационной связи	231
13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяйстве	237

ЧАСТЬ 2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 14. Водород	
14.1. Важнейшие свойства водорода	239
14.2. Молекулярный водород	243
14.3. Бинарные соединения	245
14.4. Водородная связь	249
14.5. Вода	252
14.6. Значение водорода и воды в природе и сельском хозяйстве	256
Глава 15. Элементы IA-подгруппы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций	
15.1. Общие свойства натрия, калия и других элементов IA-подгруппы	261
15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения	264
15.3. Гидроксиды, соли и их растворы	269

15.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен	272
15.5. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве	277
15.6. Литий, рубидий, цезий и франций	281
Глава 16. Элементы IIА-подгруппы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий	
16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов IIА-подгруппы	284
16.2. Бериллий	289
16.3. Магний и кальций	292
16.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен	299
16.5. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве	301
16.6. Стронций, барий и радий	306
Глава 17. Элементы IIIА-подгруппы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий	
17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов IIIА-подгруппы	308
17.2. Бор	312
17.3. Алюминий	319
17.4. Галлий, индий, таллий	329
Глава 18. Элементы IVА-подгруппы: углерод, кремний, германий, олово, свинец	
18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов IVА-подгруппы	332
18.2. Углерод	336
18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве	353
18.4. Кремний	362
18.5. Значение соединений кремния в природе и сельском хозяйстве	373
18.6. Германий, олово, свинец	377
Глава 19. Элементы VA-подгруппы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут	
19.1. Общие свойства азота, фосфора и других элементов VA-подгруппы	381
19.2. Азот	385
19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве	414
19.4. Фосфор	426
19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве	440
19.6. Мышьяк, сурьма, висмут	449

Глава 20. Элементы VIA-подгруппы: кислород, сера, селен, теллур, полоний	
20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов VIA-подгруппы	453
20.2. Кислород	456
20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве . . .	468
20.4. Сера	472
20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве	485
20.6. Селен, теллур и полоний	488
Глава 21. Элементы VIIA-подгруппы: фтор, хлор, бром, иод, астат	
21.1. Общие свойства элементов VIIA-подгруппы	492
21.2. Фтор	496
21.3. Хлор	500
21.4. Бром и иод	508
21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве . . .	510
Глава 22. Элементы VIIIA-подгруппы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон	
22.1. Общие свойства элементов VIIIA-подгруппы	513
22.2. Соединения благородных газов	515
Глава 23. Переходные металлы	
23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов . . .	518
23.2. Ванадий	536
23.3. Хром и молибден	538
23.4. Марганец	545
23.5. Железо	550
23.6. Кобальт	556
23.7. Никель	559
23.8. Медь	561
23.9. Цинк, кадмий, ртуть	566
23.10. Особенности лантаноидов и актиноидов	576
23.11. Экология и токсикология металлов	577
Список литературы	582
Предметный указатель	583