Б·В·НЕКРАСОВ

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

2

ТРЕТЬЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

МОСКВА·ХИМИЯ·1973

540
УДК 546
Н 48

Некрасов Б. В.

Н 48 Основы общей химии. Т. 2. М., «Химия», 1973. 688 с., 270 табл., 426 рис.; список литературы ссылок.

Книга является вторым томом двухтомной монографии, суммирующей основные особенности химии всех химических элементов. (Предыдущее издание выходнло в трех томах — в 1969—1970 гг.) Во втором томе рассматривается химня элементов III, II, I групп периодической системы (включая лантаннды и актиниды) и триады элементов середин больших пернодов (семейство железа и платиновые металлы). Из общих вопросов химии в этом томе описаны принципы физико-химического анализа, кристаллы, поляризация ионов, комплексные соединения, периодический закон как основа химической систематики. В большей или меньшей степени затронуты и многие вопросы, смежные с другими науками (лазеры, сверхпроводимость и т. п.). Заключительный раздел посвящен ядерной химии.

Монография предназначена для широкого круга научных работников, инженеров, преподавателей специальных учебных заведенний, учителей средних школ, студентов химических специальностей вузов, лабораитов-химиков. Книга содержит обширный фактический материал, а также многочисленные ссылки на специализированные монографии и обзорные статьи, поэтому она может служить и справочным пособием.

$\text{Н}\ \frac{0252-141}{050\ (01)-73}\ 9-73$ **540**

Редакторы: *Н. Ф. Цветкова, Л. Н. Ларичева*
Технические редакторы: *Е. Г. Шпак, В. В. Коган*
Художник *Е. В. Бекетов*
Корректор *М. С. Хрипунова*

Т-07574. Сдано в наб. 26/II 1973 г. Подп. в печ. 28/V 1973 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 60,2. Уч.-изд. л. 70,38. Тираж 70 000 экз. Зак. 535. Изд. № 141. Цена в суперобложке 4 р. 58 к. Цена в переплете 4 р. 52 к.

Издательство «Химия» 107076, Москва, Стромынка, 23

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

© Издательство «Химия», 1973 г.

Содержание

XI. Третья группа периодической системы 5—111

§ 1. Бор 5
§ 2. Алюминий 32
§ 3. Физико-химический анализ 51
§ 4. Подгруппа галлия 59
§ 5. Подгруппа скандия 71
§ 6. Семейство лантанидов 78
§ 7. Семейство актинидов 91

XII. Вторая группа периодической системы 112—209

§ 1. Бериллий и магний 112
§ 2. Кристаллы 126
§ 3. Щелочноземельные металлы 159
§ 4. Подгруппа цинка 182

XIII. Первая группа периодической системы 210—317

§ 1. Щелочные металлы 210
§ 2. Подгруппа меди 244
§ 3. Поляризация ионов 279

XIV. Элементы триад 318—462

§ 1. Семейство железа 318
§ 2. Платиновые металлы 377
§ 3. Комплексные соединения 414

XV. Периодический закон как основа химической систематики 463—522

§ 1. Элементы 464
§ 2. Водородные соединения 482
§ 3. Галоидные соединения 501
§ 4. Окислы и их гидраты 509
§ 5. Соли кислородных кислот 516

XVI. Атомное ядро 523—589

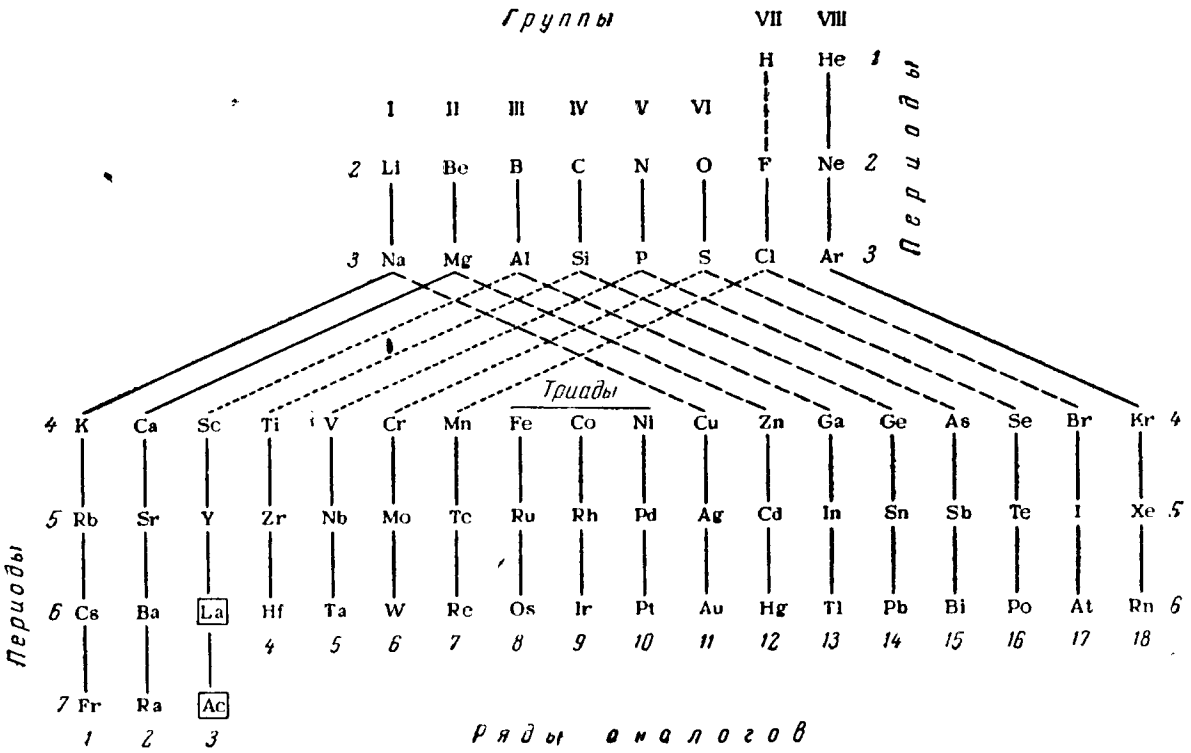
§ 1. Естественная радиоактивность 523
§ 2. Изотопы 534
§ 3. Состав атомных ядер 545
§ 4. Превращение элементов 558
§ 5. Искусственная радиоактивность 566
§ 6. Деление ядер 575
§ 7. Термоядерные процессы 586

Приложение 1. Основы систематической номенклатуры неорганнческих соединений 590

Приложение 2. Расчет молекул предельных углеводородов 600

Именной указатель 603

Предметный указатель к 1-му и 2-му томам 605


Группы
VII
VIII
H
He
1
I
II
III
IV
V
VI
2 Li Be B C N O F Ne 2
3 Na Mg Al Si P S Cl Ar 3
Периоды
Триады
4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr 4
5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe 5
6 Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn 6
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
7 Fr Ra Ac
1 2 3
Периоды
Ряды аналогов

XI

Третья группа периодической системы

		5	
		B	3
		10,81	2
		13	
		Al	3
		26,98154	8 2
	21		
2			
9	**Sc**		
8			
2	44,9559		
		31	
		Ga	3 18
		69,72	8 2
2	*39*		
9			
18	**Y**		
8			
2	88,9059		
		49	
		In	3 18 18
		114,82	8 2
2	*57*		
9			
18	**La**		
18			
8	138,9055		
2			
		81	3
	и лантаниды	**Tl**	18 32 18
		204,37	8 2
2	*89*		
9			
18			
32	**Ac**		
18			
8			
2	[227]		
	и актиниды		

Атомы элементов данной группы содержат во внешнем слое максимально по три электрона. Поэтому тенденция к дальнейшему присоединению электронов (с дополнением внешнего слоя до октета) не может быть для них характерна. Напротив, металлические свойства бора и его аналогов должны быть выражены сильнее, чем у соответствующих элементов четвертой группы.

По аналогии с подгруппой титана можно ожидать, что элементы подгруппы скандия будут иметь тенденцию к отдаче не только двух электронов внешнего, но и лишнего против октета электрона следующего слоя, т. е. будут функционировать преимущественно как трехвалентные металлы. С другой стороны, по аналогии с подгруппой германия можно ожидать, что Ga, In и Tl будут способны проявлять в соединениях и более низкую валентность.

К своему ближайшему аналогу — алюминию — бор относится приблизительно так же, как углерод к кремнию. Сходство между обоими элементами ограничивается преимущественно их одинаковой валентностью и непосредственно обусловленными ею свойствами. По многим характеристикам бор существенно отличается от алюминия, и в целом его химия похожа скорее на химию кремния.

§ 1. Бор. Этот элемент принадлежит к числу довольно распространенных: содержание его в земной коре составляет около $5 \cdot 10^{-4}\%$. Скопления бора встречаются в виде кислородных соединений — борной кислоты (H_3BO_3), буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), ашарита ($MgHBO_3$) и ряда более сложных минералов. Ежегодная мировая добыча соединений бора исчисляется сотнями тысяч тонн.[1-3]

В свободном состоянии бор может быть получен из борной кислоты. Нагреванием ее пере-

водят в борный ангидрид (B_2O_3), который затем накаливают с металлическим магнием. Реакция идет по уравнению

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B + 127\ ккал$$

После обработки продуктов реакции соляной кислотой (для удаления MgO) остается элементарный бор в виде темно-бурого порошка. Очень чистый бор бесцветен. Он имеет плотность 2,3 *г/см*^{3}, плавится при 2075 и кипит при 3700 °С.[4, 5]

В обычных условиях бор весьма инертен и взаимодействует лишь с фтором. Напротив, при высоких температурах он соединяется не только с кислородом, хлором и бромом, но и с серой, азотом и углеродом. При очень сильном накаливании бор вытесняет соответствующие свободные элементы даже из таких устойчивых окислов, как P_2O_5, CO_2 и SiO_2, а также из окислов многих металлов. В результате сплавления бора с некоторыми металлами образуются их *бориды*, например MgB_2.

По отношению к воздуху и воде бор вполне устойчив. Взаимодействие его с водяным паром по схеме

$$3H_2O + 2B = B_2O_3 + 3H_2 + 131\ ккал$$

идет лишь при температуре красного каления. В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Концентрированная HNO_3 постепенно окисляет его до борной кислоты:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$

По отношению к обычно применяемым растворам щелочей бор устойчив. В своих соединениях он, как правило, *трехвалентен*.[6–8]

Наиболее характерны для бора *кислородные* соединения. При нагревании на воздухе до 700 °С он сгорает красноватым пламенем с образованием борного ангидрида по схеме:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

Практически B_2O_3 удобнее получать прокаливанием H_3BO_3. Борный ангидрид представляет собой бесцветную стекловидную массу.[9–12]

На воздухе B_2O_3 притягивает влагу, а в воде растворяется с образованием *борной кислоты* по схеме

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

Борная (точнее, ортоборная) кислота представляет собой бесцветные кристаллы, сравнительно малорастворимые в воде. При нагревании она теряет воду и переходит сначала в метаборную кислоту (HBO_2), а затем в борный ангидрид. Растворение этих веществ в воде сопровождается их обратным переходом в H_3BO_3.[13–18]

Диссоциация гидроокиси $B(OH)_3$ идет по кислотному типу. Однако борная кислота очень слаба и поэтому из растворов своих солей легко выделяется большинством других кислот. Соли ее (борнокислые или бораты) производятся обычно от различных *полиборных* кислот общей формулы $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, чаще всего — тетраборной ($n = 2$, $m = 1$). Последняя является кислотой значительно более сильной, чем ортоборная.

Соли $H_2B_4O_7$ образуются при нейтрализации H_3BO_3 щелочами, например, по схеме

$$2NaOH + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Избытком щелочи они могут быть переведены в метабораты:

$$2NaOH + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + H_2O$$

С другой стороны, при действии на тетрабораты (или метабораты) сильных кислот выделяется свободная ортоборная кислота:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

В воде из боратов растворимы только соли наиболее активных одновалентных металлов. Вследствие гидролиза растворы их показывают сильнощелочную реакцию.

Важнейшим для практики боратом является натриевая соль тетраборной кислоты — *бура*. Она выделяется из раствора в виде бесцветных кристаллов состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, выветривающихся на воздухе и при обычных условиях малорастворимых в воде.

Так как безводные бораты чрезвычайно устойчивы по отношению к нагреванию, при высоких температурах борная кислота выделяет большинство других кислот из их солей. В этом отношении (как и по своей слабости) она похожа на кремневую кислоту.[19–36]

Галоидные соединения бора общей формулы $BГ_3$ могут быть получены взаимодействием элементов при нагревании. Они представляют собой бесцветные вещества, дымящие во влажном воздухе. Фторид (BF_3) и хлорид (BCl_3) при обычных условиях газообразны, BBr_3 — жидкость и BI_3 — твердое тело. Водой галиды бора (кроме BF_3) разлагаются по схеме

$$BГ_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HГ$$

В отличие от своих аналогов BF_3 гидролизуется незначительно.[37–61]

Для галогенидов бора весьма характерны реакции присоединения к ним молекул различных других веществ, в частности многих органических соединений. Наибольшее значение из таких производных имеет продукт присоединения HF к BF_3 — комплексная *фтороборная* кислота $H[BF_4]$. Сама она устойчива только в растворе, причем ее кислотные свойства выражены гораздо сильнее, чем у HF. Большинство солей HBF_4 (фторобораторов) бесцветно и хорошо растворимо в воде.[62–71]

С водородом бор практически не соединяется, однако при действии кислот на сплавы бора с магнием, помимо свободного водорода, выделяются небольшие количества смеси различных *бороводородов* (иначе, боранов), среди которых преобладает отвечающий формуле B_4H_{10}. Последний легко распадается на B_2H_6 и ряд других боранов, более бедных водородом. Простейшие бораны бесцветны и очень ядовиты. По физическим свойствам они похожи на углеводороды и силаны аналогичного состава, как это видно из приводимого ниже сопоставления точек плавления и кипения (°C):

C_2H_6	B_2H_6	Si_2H_6		C_4H_{10}	B_4H_{10}	Si_4H_{10}
—172	—165	—132	Точка плавления	—138	—120	—84
—88	—93	—14	Точка кипения	0	+16	+107

По химическим свойствам простейшие бораны похожи на силаны. Так же как последние (и в еще большей степени), они при обычных условиях неустойчивы. В частности, водой бораны постепенно разлагаются с выделением водорода по реакции, например

$$B_2H_6 + 6H_2O = 6H_2 + 2H_3BO_3$$

а получаемая при разложении кислотами сплавов бора с магнием газовая смесь на воздухе самовоспламеняется. Горение боранов сопровождается выделением огромного количества тепла (например, 485 *ккал/моль* B_2H_6 против 341 *ккал/моль* C_2H_6), что создает возможность их эффективного использования как реактивного топлива.[72–98]

Из производных диборана (B_2H_6) наиболее важны аналогичные фтороборатам по строению соли типа $M[BH_4]$ (боргидриды, или боранаты), известные для ряда металлов. Примером может служить бесцветный кристаллический $NaBH_4$, устойчивый при обычных условиях и хорошо растворимый в воде. Водород в анионе $[BH_4]^-$ отрицателен и играет роль атома галоида. Все боранаты являются сильными восстановителями.[99–130]

Дополнения

1) Бура была известна алхимикам и упоминается еще в сочинениях Гебера. Элементарный бор впервые получен в 1808 г. Природный элемент слагается из двух изотопов, относительное содержание которых подвержено небольшим колебаниям: ^{10}B (19,6—19,8%) и ^{11}B (80,4—80,2%). Поэтому атомный вес его дается с точностью до ±0,003. По бору имеется монография *.

2) В основном состоянии атом бора имеет внешнюю электронную оболочку $2s^22p$ и одновалентен. Возбуждение его до трехвалентного состояния ($2s2p^2$) требует затраты 82 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации атома бора равны 8,30; 25,15 и 37,92 *эв*, а его сродство к электрону оценивается в 8 *ккал/г-атом*.

3) Небольшие количества бора входят в состав буровых вод нефтяных месторождений и золы многих каменных углей. Наземные растения содержат 0,0001—0,01 вес.% бора от сухого вещества (причем в злаках его меньше, а в корнеплодах больше). Животные организмы гораздо беднее бором. Внесение в почву соединений бора часто ведет к существенному повышению урожайности культурных растений (в частности, льна и сахарной свеклы). Особенно сильно сказывается это влияние бора на подзолистых почвах.

4) Весьма чистый (99,999%) элементарный бор был получен восстановлением BCl_3 водородом при 1200 °С. Он может быть получен также термическим разложением паров BBr_3 на нагреваемой электрическим током до 1500 °С танталовой проволоке. Образующиеся очень мелкие кристаллы бора по твердости лишь немногим уступают алмазу. Они известны в четырех различных кристаллических формах (имеющих сложное внутреннее строение), обладают металлическим блеском и при обычных условиях довольно плохо проводят электрический ток, но нагревание до 800 °С вызывает повышение электропроводности приблизительно в миллион раз (причем электронный характер низкотемпературной проводимости меняется при высоких температурах на дырочный). Теплота плавления бора оценивается в 5,4, теплота испарения — в 129, а теплота атомизации (при 25 °С) — в 134 *ккал/г-атом*. Помимо отдельных атомов пары бора частично содержат молекулы B_2, энергия диссоциации которых оценивается в 66 *ккал/моль*.

5) Термическим разложением BI_3 при 900 °С была получена аллотропическая форма бора, имеющая красный цвет (вероятно, от следов иода) и более простое строение кристаллической решетки. Выше 1500 °С она переходит в обычную форму.

6) Атомный радиус бора равен 0,97, а радиус иона B^{3+} оценивается в 0,20 Å. Переходу $B^{+3} + 3e = B$ отвечают нормальные потенциалы —0,87 (кислая среда) и —1,79 *в* (щелочная среда).

7) Химическая активность бора сильно зависит от степени его дробления. В явно кристаллическом состоянии он гораздо более инертен, чем в обычно получаемом мелко

* Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы, Киев, Изд-во АН УССР, 1960, 590 с.

раздроблением («аморфиом»). Например, кристаллический бор устойчив по отиошенню к крепким растворам щелочей даже при кипячении, тогда как аморфиый медленио реагирует с иими (по схеме, иапример, $2B + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$). Даже расплавленные щелочи более или менее быстро взаимодействуют с кристаллическим бором лишь в присутствии окислителей.

8) Подобно иитридам, карбидам и силицидам, иекоторые из б о р и д о в по своему составу формально отвечают валентностям, известным для соответствующих элементов. Таковы, иапример, MnB, MnB_2, CrB, CrB_2, MoB_2, WB_2, VB, TlB. В других случаях это не соблюдается: примерами могут служить бориды общей формулы $ЭB_2$, где Э — Mg, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf. Как правило, бориды образуются из элементов с выделением тепла (иапример, 77 *ккал/моль* для ZrB_2), обладают большой твердостью и хорошей электропроводностью. Многие из них отличаются очень высокими точками плавления. Например, для ZrB_2 и HfB_2 они лежат соответственно при 3040 и 3250 °С. Кермет из борида циркония с металлическим хромом (как связкой) иаходит использование в ракетиой техиике. Устойчивость большинства боридов по отношению к кислотам довольно высока. Для типа $ЭB_2$ она возрастает по ряду $MgB_2 \ll VB_2 < CrB_2 < ZrB_2 < TiB_2 < NbB_2 < TaB_2$, причем MgB_2 разлагается не только любыми кислотами, но и водой, а иа TaB_2 (т. пл. 3200 °С) не действует даже кипящая царская водка. По боридам имеется обзорная статья *. Интересным смешаиным производным являетси оксоборид пятивалентного ниобия — ONbB.

9) Теплота образования кристаллической формы B_2O_3 из элементов равиа 305, а обычной стеклообразиой — 300 *ккал/моль*. Последняя обладает высокой твердостью, ио начииает размягчаться уже выше 200 °С и не имеет четкой температуры плавления. Кристаллическая форма плавится при 450 (теплота плавления 5,9 *ккал/моль*) и кипит при 2200 °С. Пар борного аигидрида состоит из термически устойчивых молекул B_2O_3, строение которых выражается формулой O=B—O—B=O с плоской угловой структурой и следующими параметрами: $d(B = O) = 1{,}20$, $d(B — O) = 1{,}36$ Å, $\angle BOB = 95°$. Энергии связей B—O и B=O оцеииваются соответственно в 123 и 207 *ккал/моль*.

10) Расплавлениый B_2O_3 при высоких температурах хорошо растворяет окислы многих элемеитов. Хуже других растворяются в нем BeO (0,2 вес.%), TiO_2 (0,6), SnO_2 (0,8) и Al_2O_3 (1).

11) При иагревании смеси B_2O_3 с элемеитарным бором выше 1000 °С в парах преобладают термически устойчивые линейные молекулы O=B—B=O. Прочность связи B—B в иих превышает 100 *ккал/моль*, и диссоциация по схеме $B_2O_2 = 2BO$ практически не иаблюдается. Охлаждение паров сопровождается дисмутацией закиси бора по схеме $3B_2O_2 = 2B_2O_3 + 2B$ с образованием коричневой смеси обоих продуктов распада.

Одиако «замораживанием» системы путем ее быстрого охлаждения ииже 300 °С может быть получеи белый твердый полимер $(B_2O_2)_x$. Он ие имеет определеиной точки плавления, рентгеноаморфен и весьма реакциоииоспособеи, а при иагревании выше 300 °С дисмутирует по приведеиному выше уравиению.

12) Под давлением около 60 тыс. *ат* и при температуре порядка 1500 °С взаимодействие B_2O_3 с элементариым бором идет по схеме $B_2O_3 + 4B = 3B_2O$. Этот иизший окисел бора имеет слоистую структуру типа графита. Сообщалось также о получении окислов состава B_6O и B_7O.

13) Пространственная структура иона BO_3^{3-} отвечает плоскому равностороииему треугольнику [$d(BO) = 1{,}36$ Å]. Имеющие вид блестящих чешуек пластинчатые кристаллы H_3BO_3 строятся сочетанием таких ионов друг с другом посредством водородиых связей [$d(OHO) = 0{,}88 + 1{,}84 = 2{,}72$ Å], причем образуются слагающиеся из правильных шестиугольников плоскости (рис. XI-1) с расстояиием 3,18 Å между иими. Так как эти плоскости лишь слабо связаны друг с другом (за счет межмолекуляриых сил), кристаллы легко делятся иа отделыные слои.

---

* Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Успехи химии, 1956, № 2, 190.

14) Бориая кислота ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$) окрашивает пламя в характерный зеленый цвет (обусловленный, по-видимому, электронными переходами в молекуле B_2O_3). Она несколько летуча с водяным паром и содержится в воде некоторых горячих источников. Ее насыщенный водный раствор содержит около 4,5% H_3BO_3 при обычных условиях и около 28% при 100 °С. Весьма вероятно, что в водном растворе молекула борной кислоты образует донорно-акцепторную связь с одной молекулой воды и ее первичная диссоциация идет по схеме: $H_2OB(OH)_3 \rightleftarrows H^+ + [B(OH)_4]^-$. Это подтверждается, в частности, рентгеновским анализом соли состава $NaBO_2 \cdot 4H_2O$, структура которой оказалась отвечающей формуле $Na[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$ с тетраэдрическим окружением атома бора гидроксильными группами [d(BO) = 1,48 Å]. Энергия связи B—O при тетракоординированном боре оценивается в 96 *ккал/моль*.

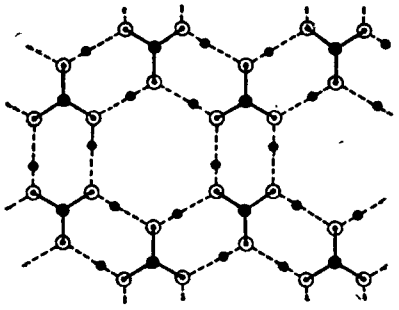


Рис. XI-1. Схема структуры слоя в кристалле H_3BO_3.

15) Помимо воды, бориая кислота хорошо растворима в спирте (90 *г/л*), хуже растворима она в ацетоне (5 *г/л*) и почти нерастворима в эфире (0,08 *г/л*). Взаимодействие с глицерином усиливает кислотные свойства H_3BO_3. Они возрастают также по мере повышения концентрации самой кислоты. Так, при переходе от 0,03 к 0,75 *М* водному раствору pH изменяется от 5,3 до 3,7, что связано, по-видимому, с частичным образованием полиборных кислот (предположительно, три- и гексаборной).

16) Борная кислота непосредственно используется при эмалировании железных сосудов (вводится в состав эмалей) и в медицине (как дезинфицирующее средство), а также служит обычным исходным продуктом для получения остальных соединений бора. Кислота эта является хорошим дезинфицирующим и консервирующим средством, однако применение ее в пищевой промышленности недопустимо, так как она вызывает расстройство пищеварения.

17) Переход H_3BO_3 в HBO_2 начинается около 100 °С. Метаборная кислота известна в трех различных кристаллических формах с температурами плавления 176, 201 и 236° С. Наиболее тугоплавкая форма растворяется в воде (с переходом в H_3BO_3) значительно медленнее двух других. Сродство к электрону радикала BO_2 оценивается в 94 *ккал/моль*.

18) При взаимодействии борной кислоты со спиртами в присутствии концентрированной H_2SO_4 (для связывания воды) легко идет образование эфиров по схеме, например: $3CH_3OH + H_3BO_3 = 3H_2O + B(OCH_3)_3$. Пары образующегося борнометилового эфира (т. пл. —29, т. кип. 69 °С) при поджигании горят бледно-зеленым пламенем, чем пользуются как качественной реакцией на бораты. На том же принципе может быть основано количественное выделение борной кислоты (с одновременным переводом боратов в сульфаты).

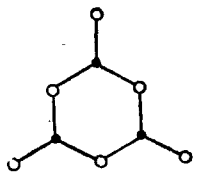


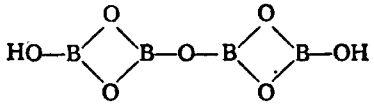
Рис. XI-2. Строение иона $B_3O_6^{3-}$.

19) Метабораты щелочных металлов — $LiBO_2$ (т. пл. 833 °С), $NaBO_2$ (т. пл. 966) и KBO_2 (т. пл. 947) — весьма термически устойчивы и при достаточном нагревании испаряются без разложения. Для молекул $LiBO_2$ и $NaBO_2$ в парах (где они мономерны) были определены следующие структурные параметры: d(LiO) = 1,82, d(NaO) = 2,14, d(B—O) = 1,36, d(B=O) = 1,20 Å, $\angle$MOB ~ 100°. В твердом состоянии соли эти тримерны, причем анион $B_3O_6^{3-}$ имеет показанное на рис. XI-2 плоское циклическое строение с d(BO) внутренним 1,40 и внешним 1,32 Å. При такой же тройной координации атомов бора кристалл $Ca(BO_2)_2$ содержит полимерные цепные анионы (рис. XI-3). Катионы M^+ или Ca^{2+} располагаются в пустотах кристаллической решетки. Сходное с метаборатом кальция строение имеет, вероятно, и $Pb(BO_2)_2$ (т. пл.

686 °С). Эта нерастворимая в воде и негигроскопичная соль находит использование при изготовлении защитных экранов для ядерных реакторов.

Выделяемые из растворов метабораты обычно содержат кристаллизационную воду. Возможно, что на самом деле они являются кислыми ортоборатами. В частности, для $Ca(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$, по-видимому, правильнее формула $Ca(H_2BO_3)_2$.

20) Неизвестной в свободном состоянии тетраборной кислоте ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$) может быть придана следующая структурная формула:



Для ее натриевой соли, помимо обычной буры, характерен также кристаллогидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ («ювелирная бура»), осаждающийся из растворов выше 56 °С и на воздухе не выветривающийся. Насыщенный водный раствор буры содержит около 2,5% тетрабората натрия при обычных условиях (pH = 9,3) и около 33% при 100 °С. Бура растворима также в спирте и глицерине. Безводный $Na_2B_4O_7$ (т. пл. 741 °С) может быть получен нагреванием буры выше 400 °С (но образующаяся первоначально аморфная фаза закристаллизовывается лишь при 675 °С).

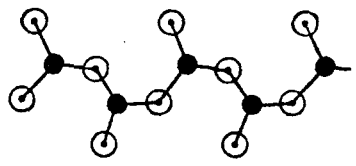


Рис. XI-3. Строение цепи $(BO_2)_n^{n-}$.

Бура потребляется рядом различных производств (стекольным, керамическим, кожевенным и др.). Она находит также медицинское использование (как дезинфицирующее средство) и входит в состав некоторых стиральных порошков.

21) Из солей различных *полиборных* кислот многие встречаются в природе и служат исходными продуктами для получения соединений бора. Таков, например, минерал гидроборацит — $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$, производящийся от гексаборной кислоты ($n = 3$, $m = 2$). Наряду с солями полиборных кислот, являющихся изополикислотами бора, известны также производные некоторых его гетерополикислот, например $H_9[B(W_2O_7)_6]$. Последняя отвечает неизвестному в свободном состоянии гидрату H_9BO_6 (т. е. $B_2O_3 \cdot 9H_2O$).

22) Перевод солей других кислот в бораты путем их сплавления с избытком H_3BO_3 происходит при различных температурах, например для KNO_3 при 500, для KCl при 800 и для K_2SO_4 при 1000 °С. Бораты образуются также при сплавлении солей или окислов металлов с бурой, например, по схеме: $Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$. Так как бариокислые соли некоторых металлов характерно окрашены, растворы их в расплавленной буре образуют цветные стекла (например, синее для кобальта или зеленое для хрома). Этим пользуются иногда в аналитической химии для открытия таких металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволочки, причем получается окрашенная капля борного стекла («перл буры»).

23) Помимо буры и борной кислоты некоторое практическое значение имеют также соли *надборных* кислот (пербораты), образующиеся путем замены атомов кислорода в борате на перекисные группы —O—O—. Свободные надборные кислоты не выделены, но в растворах они существуют. На это указывает заметное повышение кислотности растворов H_3BO_3 при добавлении к ним H_2O_2 (для K_1 дается значение $2 \cdot 10^{-8}$).

Чаще всего встречающийся в практике пербorат состава $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ может быть получен действием H_2O_2 на раствор метабората натрия и представляет собой бесцветные кристаллы, сравнительно малорастворимые в воде (около 25 *г/л* при обычных условиях). По данным рентгеноструктурного анализа, строение этой соли отвечает формуле $Na_2[(HO)_2B(O_2)_2B(OH)_2] \cdot 6H_2O$, т. е. она является производным истинной надборной кислоты. Вместе с тем, в отличие от солей других надкислот, она не выделяет иод из раствора KI (IX § 5 доп. 51). На этом основании ее обычно трактовали

как метаборнокислый натрий, содержащий кристаллизационную перекись водорода, т. е. $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$. По-видимому, в растворе этой соли имеет место сильно смещенное вправо гидролитическое равновесие по схемам $Na_2[(HO)_2B(O_2)_2B(OH)_2] + 4H_2O \rightleftarrows 2Na[(HO)_2BO_2] + 4H_2O \rightleftarrows 2Na[B(OH)_4] + 2H_2O_2$, чем и обусловлено отсутствие выделения иода. Обезвоживанием тригидрата могут быть получены $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $NaBO_2 \cdot H_2O_2$. Все три соли устойчивы при хранении без доступа воздуха. Они применяются главным образом для отбелки различных материалов и часто вводятся в состав стиральных порошков.

24) Из растворов соответствующих метаборатов в 30%-ной H_2O_2 могут быть выделены (путем обезвоживания над P_2O_5 под уменьшенным давлением) бесцветные кристаллические соли состава $LiBO_4 \cdot H_2O$, $ЭBO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ (где Э — Rb, Cs) и $KBO_3 \cdot H_2O$. Соединения эти являются, по-видимому, истинными перборатами, причем последнее из них производится от ортонадборной кислоты (т. е. отвечает формуле KH_2BO_6). Были получены также безводные перborаты калия и аммония — KBO_3, KBO_4, NH_4BO_3 и $NH_4BO_3 \cdot NH_4BO_4$.

25) Хотя *основные* свойства для $B(OH)_3$ нехарактерны, однако некоторые солеобразные соединения бора известны. Его фосфорное производное получается в виде белого порошка при взаимодействии растворов $B(OH)_3$ и HPO_3 в концентрированной CH_3COOH. Соль эта имеет состав $(BO)PO_3$ и производится не от иона B^{3+}, а от одновалентного радикала борила — BO^+, аналогичного титанилу, цирконилу и т. п. Удобнее получать метафосфат борила накаливанием до 800 °C смеси борной кислоты с фосфатом аммония. Термически он очень устойчив (около 1500 °C возгоняется без разложения), но водой полностью гидролизуется. Известен и аналогичный фосфату по свойствам арсенат борила — $(BO)AsO_3$. Встречающимся в природе представителем соединений этого типа может, по-видимому, служить минерал датолит — $Ca_2(BO)_2(SiO_3)_2(OH)_2$. По реакции $BCl_3 + 3ClNO_2 = 3Cl_2 + 2NO + (BO)NO_3$ был получен устойчивый лишь при низких температурах нитрат борила.

26) Наиболее давно известной солью непосредственно трехвалентного бора является его ацетат — $B(CH_3COO)_3$ (т. пл. 149 °C). От него производятся комплексы $M[B(CH_3COO)_4]$ (где M — Cs, Rb, K, Tl). Взаимодействием BCl_3 с безводной $HClO_4$ был получен белый кристаллический перхлорат бора — $B(ClO_4)_3$. Соль эта сама по себе устойчива лишь ниже —5 °C, но может быть стабилизована присоединением триметиламина. Малоустойчивые смешанные хлористо-хлорнокислые соли — $BCl_2(ClO_4)$ и $BCl(ClO_4)_2$ — имеют тенденцию к саморазложению на BCl_3 и $B(ClO_4)_3$.

Нитрат трехвалентного бора известен в виде комплексной соли тетраметиламмония — $[N(CH_3)_4][B(NO_3)_4]$. Это белое твердое вещество было получено взаимодействием $[N(CH_3)_4][BCl_4]$ с N_2O_4 при —78 °C, но в отсутствие влаги оно устойчиво и при обычной температуре.

Бисульфат бора — $B(HSO_4)_3$ — образуется при взаимодействии $B(OH)_3$ с безводной серной кислотой. Удобнее его получать по реакции: $BCl_3 + 3H_2SO_4 = 3HCl\uparrow + B(HSO_4)_3$. Бисульфат бора представляет собой гигроскопичный белый порошок, еще не плавящийся при 240 °C. С безводной H_2SO_4 он образует комплексную кислоту $H[B(HSO_4)_4]$, которая также была выделена в твердом состоянии. Получены и некоторые соли этой кислоты (с Na, K, NH_4, Sr). Гораздо шире представлены соли сериоборной кислоты $H[B(SO_4)_2]$, известные для многих одновалентных и двухвалентных металлов. Образуются они при взаимодействии растворов H_3BO_3 и соответствующих сульфатов в безводной H_2SO_4.

27) Бесцветный сульфид бора (B_2S_3) образуется при нагревании бора выше 600 °C в парах серы: $2B + 3S = B_2S_3 + 60$ *ккал*. Более удобным способом его получения является накаливание аморфного бора в токе сухого H_2S. Сернистый бор может быть перекристаллизован из раствора в PCl_3 и получен в виде белых игл, плавящихся при 310 °C и в токе H_2S легко возгоняющихся. Молекула S=B—S—B=S имеет плоское угловое строение со следующими параметрами: $d(B=S) = 1{,}65$, $d(B—S) = 1{,}81$ Å, $\angle BSB = 96°$. С галидами бора и аммиаком сульфид бора образует кристаллические продукты присоединения (в частности, желтый $B_2S_3 \cdot 6NH_3$), а водой полностью раз-

лагается на борную кислоту и H_2S. Был описан и другой сульфид бора — желтый B_2S_5 (но в его индивидуальной природе нет уверенности). Получен также аналогичный сульфиду желтый селенид бора — B_2Se_3.

28) Сплавлением B_2S_3 с фосфором и серой получено (в двух модификациях — бесцветной и коричневой) кристаллическое вещество состава BPS_4, которое может, по-видимому, рассматриваться как сернистый аналог метафосфата бора. Действием сероводорода на BBr_3 было получено в виде белых игл сернистое производное бора, отвечающее по составу тиометаборной кислоте. Кристаллы этого соединения образованы тримерными молекулами $(HBS_2)_3$, имеющими циклическую структуру (из групп BSH и атомов S). Оно отщепляет H_2S уже при обычной температуре, водой тотчас гидролизуется, а в бензоле растворяется без изменения. Отвечающие этой кислоте белые тиометабораты — $NaBS_2$ (т. пл. 580 °С) и KBS_2 (т. пл. 550 °С) — на воздухе тотчас гидролизуются. Известны также тиопербораты — желтые MBS_3 и бледно-желтые $M_2B_2S_5$ (где M — Na, K).

29) С азотом бор соединяется только выше 1200 °С. *Нитрид* бора (BN) может был получен также накаливанием бора (или B_2O_3) в атмосфере аммиака. Он образуется из элементов с выделением тепла (60 *ккал/моль*) и представляет собой белый, похожий на тальк порошок, плавящийся лишь около 3000 °С (под давлением азота). Плотность частиц этого порошка равна 2,3 *г/см*^{3}, а по смазочным свойствам он превосходит и графит, и MoS_2. В спрессованном состоянии нитрид бора обладает полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны около 3,7 *эв*), а при наличии небольших примесей C и B_2O_3 сильно фосфоресцирует после предварительного освещения. Выше 1000 °С он начинает разлагаться на элементы (при 1200 °С давление азота составляет 0,3 *мм рт. ст.*). По химии боразотных соединений имеется специальная монография.*

30) При обычных условиях нитрид бора химически инертен — не реагирует с кислородом или хлором, кислотами или щелочами. Однако в токе фтора он самовоспламеняется и сгорает по уравнению $2BN + 3F_2 = 2BF_3 + N_2$, а фтористоводородная кислота разлагает его с образованием NH_4BF_4. Под действием горячих растворов щелочей (или паров воды при температуре красного каления) BN разлагается с выделением аммиака. Кислород и хлор начинают действовать на него лишь выше 700 °С.

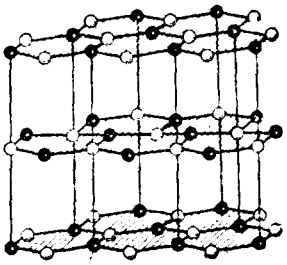


Рис. XI-4. Структура нитрида бора (обычная форма).

31) По кристаллической структуре обычная форма BN сходна с графитом [d(BN) = 1,45 Å], но шестиугольники располагаются точно друг над другом с чередованием атомов B и N в соседних слоях, расстояние между которыми составляет 3,33 Å (рис. XI-4). В отличие от графита отдельные кристаллики BN прозрачны. По вопросу о возможности образования им продуктов внедрения (аналогичных производным графита) имеются противоречивые данные, но аддукты щелочных металлов, по-видимому, существуют. Были получены также смешанные нитриды бора — Li_3BN_2 и $Э_3(BN_2)_2$, где Э — Ca, Ba. Водой они разлагаются.

32) При давлениях выше 62 тыс. *ат* и температурах выше 1350 °С обычная графитоподобная структура BN изменяется на алмазоподобную (рис. X-6), в которой половина атомов C замещена на атомы B, а другая половина — на атомы N с расстоянием d(BN) = 1,57 Å. Хорошими катализаторами такого превращения являются щелочные и щелочноземельные металлы. Как и в случае перехода графит → алмаз, оно сопровождается резким изменением свойств нитрида бора.

33) Алмазоподобная форма этого вещества — «боразон», или «эльбор», — получается обычно в виде мелких кристаллов различной окраски (от темноокрашенных до бесцветных). Боразон обладает практически одинаковой с алмазом плотностью и

* Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. Пер. с англ., под ред. А. Ф. Жигача. М., «Мир», 1968. 238 с.

твердостью, но сильно превосходит алмаз по термостойкости (до 2000 °С) и ударной прочности. Подобно алмазу, он является электроизолятором, но некоторыми примесями может быть переведен в полупроводниковое состояние как *n*-типа (S), так и *p*-типа (Be). Химическая стойкость боразона значительно выше, чем обычной формы нитрида бора.

Важным достоинством эльбора является устойчивость осиащенного им режущего инструмента (резцов, сверл и др.) при скоростной обработке стали и чугуна. Алмаз для этого мало пригоден, так как контакт с раскаленным железом сильно ускоряет его графитизацию.

34) Из четырех валентных связей каждого атома боразона три являются обычными, а четвертая — донорно-акцепторной $N \rightarrow B$, что дает формальные заряды N^+ и B^-. Между тем оценка фактических эффективных зарядов приводит к обратным по знакам значениям +0,8 для B и —0,8 для N (ср. IX § 2 доп. 4). Последние имеют порядок величин, характерный для атомов в кристаллах типичных солей (например, NaCl). Таким образом, валентную связь в боразоне можно с полным основанием назвать ковалентно-ионной.

35) С фосфором бор соединяется только около 1000 °С, образуя коричневый фосфид — BP. Последний, подобно боразону, имеет алмазоподобную структуру [d(BP) = 1,96 Å] и высокую твердость (большую, чем у кварца). Он устойчив по отношению к нагреванию (переходит в серый $B_{13}P_2$ лишь выше 1180 °С) и в кристаллическом состоянии при обычных условиях весьма химически инертен. Фосфид бора обладает свойствами полупроводника с большой шириной запрещенной зоны (4,5 *эв*). Известен и похожий по свойствам на фосфид арсенид бора — BAs.

36) *Карбид* бора (B_4C) образуется в виде черных блестящих кристаллов при накаливании смеси бора (или B_2O_3) с углем в электрической печи. Кристаллы эти слагаются по типу решетки NaCl из линейных групп C_3 и группировок B_{12}, в которых атомы бора располагаются по углам икосаэдра. Последний показан на рис. XI-5 (цифры отвечают общепринятой нумерации атомов). Карбид бора (теплота образования из элементов 17 *ккал/моль*) имеет плотность 2,5 *г/см*^{3}, отличается тугоплавкостью (т. пл. 2360 °С), довольно хорошей для неметалла электропроводностью (примерно 0,001 от электропроводности ртути), чрезвычайной твердостью (близкой к алмазу) и высокой устойчивостью по отношению к различным химическим воздействиям. Например, ниже 1000 °С на него почти не действуют ни хлор, ни кислород (а взаимодействие с водяным паром при 900 °С идет по уравнениям: $B_4C + 6H_2O = 2B_2O_3 + C + 6H_2$ и затем $B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2\uparrow$). Карбид бора находит использование при выработке и обработке различных твердых сплавов, а также в атомной промышленности (для улавливания нейтронов). Из силицидов бора известны B_3Si и B_6Si.

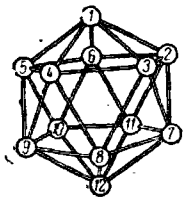


Рис. XI-5. Икосаэдр.

37) *Галогениды* бора общей формулы $BГ_3$ могут быть получены прямым синтезом из элементов при обычных условиях (F), при 400 (Cl), 700 (Br) или 900 °С (I). Для получения BF_3 более применим другой метод: нагревание смеси B_2O_3 и CaF_2 с концентрированной серной кислотой. Реакция при этих условиях идет по суммарному уравнению: $B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$. Чистый сухой BF_3 удобно получать термическим разложением $Ba(BF_4)_2$, быстро протекающим уже при 500 °С.

38) Строение молекул галидов $BГ_3$ отвечает плоскому треугольнику с атомом B в центре. Некоторые их свойства сопоставлены ниже:

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Теплота образования, *ккал/моль*	272	102	57	9
d (BГ), Å	1,31	1,74	1,89	2,10
Энергия связи B—Г, *ккал/моль*	154	106	90	68
Силовая константа связи, k	7,2	3.2	2,5	2,0
Потенциал ионизации молекулы, *в*	15,5	10,9	9,7	9,0
Температура плавления, °С	—128	—107	—46	+50
Температура кипения, °С	—100	+13	90	210
Критическая температура, °С	—12	179	300	

Устойчивость галидов бора по приведенному выше ряду уменьшается: если BF_3 чрезвычайно термически стоек, то BI_3 под действием света разлагается уже при обычных условиях. Пары его действуют на кварц. Взаимодействием при высоких температурах BCl_3 и BBr_3 с окислами некоторых металлов могут быть получены их безводные хлориды или бромиды. Для эффективного заряда атома бора в BF_3 дается значение +1,42 (по другим данным, +1,29), а для энергий последовательного отрыва атомов фтора — значения 169, 118 и 174 *ккал/моль*. Фтористый бор является хорошим катализатором некоторых органических реакций. По химии этого вещества имеется специальная монография *.

39) Частично образующиеся при взаимодействии различных $BГ_3$ с м е ш а н н ы е галиды бора имеют сильно выраженную тенденцию к симметризации и в индивидуальном состоянии неустойчивы. То же относится и к газообразным при обычных условиях гидрогалидам бора — HBF_2 и $HBCl_2$. Первое из этих соединений [$d(BF) = 1{,}31$, $d(BH) = 1{,}19$ Å] способно присоединять этилен с образованием $C_2H_5BF_2$.

40) Интересно протекает взаимодействие галидов бора с галоидоводородами. В газообразной системе $BX_3 + 3HY \rightleftarrows BY_3 + 3HX$ равновесие быстро смещается вправо, если галоид Y стоит в периодической системе выше галоида X, и влево, если X стоит выше Y. Например, из BI_3 и HBr легко образуются BBr_3 и HI, тогда как обратный перевод осуществляется лишь при 300—400 °С и в незначительной степени. Эта тенденция обратна характерной для комплексных галидов тенденция (VII § 6 доп. 39).

41) Фтористый бор умеренно растворим в бензоле (около 7 : 10 по объему) и очень хорошо в воде (до 1000 : 1 по объему при 0 °С). Как и в случае кремния (X § 4 доп. 90), фторид относится к воде иначе, чем другие галиды бора. Он не подвергается полному гидролизу, а реагирует, в основном, с образованием г и д р о к с о ф т о р о б о р н о й кислоты по схеме: $H_2O + BF_3 \rightleftarrows H[HOBF_3]$. Ее составу отвечает моногидрат фтористого бора — $H_2O \cdot BF_3$ (т. пл. 6 °С). Как одноосновная, она является очень сильной, но с основаниями может реагировать и в качестве гораздо менее сильной двухосновной оксофтороборной кислоты — $H_2[OBF_3]$. Например, известны соли состава $K[HOBF_3]$ и $Ba[OBF_3]$ (а также аналогичное первой из этих солей аминопроизводное — $K[H_2NBF_3]$).

42) Кристаллогидрат $BF_3 \cdot 2H_2O$ (т. пл. 6 °С) представляет собой, по-видимому, оксониевую соль гидроксофтороборной кислоты — $(H_3O)[HOBF_3]$. Интересно, что в его ионе $[HOBF_3]^-$ средняя длина связи B—F (1,37 Å) промежуточна между длиной аналогичной связи в BF_3 (1,31) и BF_4^- (1,43), а длина связи O—B (1,56) значительно больше ее обычного среднего значения (1,47 Å). Это указывает как будто на более активное взаимодействие бора с фтором, чем с гидроксилом. Однако возможна и другая трактовка структуры рассматриваемого соединения — как комплексов $H_2O \cdot BF_3$ и молекул H_2O, соединяющих эти комплексы друг с другом водородными связями.

43) Продукт частичного гидролиза гидроксофтороборной кислоты по схеме $H_2O + H[HOBF_3] \rightleftarrows HF + H[(HO)_2BF_2]$ — известная только в жидком состоянии $H[(HO)_2BF_2]$ — является, по-видимому, не свободной кислотой, а тримерной оксониевой солью $(H_3O)_3[O_3B_3F_6]_3$ с шестичленным циклическим (из атомов кислорода и групп BF_2^-) строением аниона. Были получены и некоторые аналогичные металлические (Na, K) производные. Напротив, полученный взаимодействием KF с борной кислотой кристаллический $K[(HO)_3BF]$, по-видимому, мономерен.

44) Строение шестичленного цикла (из атомов кислорода и групп ВГ) характерно для о к с о г а л и д о в бора — $O_3B_3Г_3$ (где Г — F, Cl, Br), образующихся в виде возгонов при взаимодействии галидов $BГ_3$ с нагретым выше 200 °С борным ангидридом. Ниже этой температуры они распадаются на исходные вещества. Для фторида около 1000 °С под уменьшением давлением установлено наличие диссоциации в парах по схеме: $O_3B_3F_3 \rightleftarrows 3OBF$. По-видимому, еще более характерна такая диссоциация для хлорида.

---

* Б у з Г., М а р т и н Д. Химия трехфтористого бора и его производных, Пер. с англ., под ред. А. В. Топчиева, М., Издатинлит, 1955, 288 с.

45) Были получены и аналогичные по строению тиогалиды бора — $S_3B_3Г_3$ (где Г — Cl, Br). В отличие от оксогалидов, они устойчивы лишь при низких температурах (ниже 20 °С).

46) Известны, но еще плохо изучены, и некоторые аналогичные галидам $BГ_3$ производные бора. Длительным контактом BCl_3 с AgCN был получен цианид бора $[B(CN)_3]$, взаимодействием BCl_3 с KNCS в жидкой SO_2 — его роданид $[B(NCS)_3]$, из BCl_3 и NaCCH — его гидроацетилид $[B(CCH)_3]$, а из B_2H_6 и HN_3 — его азид $[B(N_3)_3]$. Описаны также некоторые смешанные производные [например, $(BГ_2N_3)_3$, где Г — Cl, Br] и двойные соединения — $Li[B(NCS)_4]$ (в виде эфирата) и $M[B(N_3)_4]$ (где M — Li, Na). Все перечисленные вещества бесцветны, при обычных условиях тверды и малоустойчивы. Азидные производные взрывчаты. Наличием прямой валентной связи бора с марганцем интересно неустойчивое на воздухе соединение состава $R_2BMn(CO)_4PR_3$, где R — C_6H_5.

47) Кроме основного типа $BГ_3$, для бора известны низшие галиды, содержащие в своей структуре связи B—B. Как правило, соединения эти малоустойчивы. По ним имеется обзорная статья *.

48) Важнейшим представителем таких соединений является дибор-тетрахлорид. Он может быть получен по схеме $2BCl_3 + 2Hg = Hg_2Cl_2 + B_2Cl_4$ пропусканием BCl_3 под давлением около 1 *мм рт. ст.* сквозь ртутную электрическую дугу. Образующийся B_2Cl_4 представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —93 °С), медленно разлагающуюся на BCl_3 и $(BCl)_x$ уже ниже 0 °С.

49) Молекула B_2Cl_4 характеризуется структурными параметрами $d(BCl) = 1{,}75$, $d(BB) = 1{,}70$ Å, $\angle ClBCl = 119°$, с силовыми константами $\kappa(BCl) = 2{,}2$ и $\kappa(BB) = 2{,}6$. Энергия связи B—B оценивается в 77 (по другим данным, в 88) *ккал/моль*, а потенциальный барьер вращения по этой связи равен 2 *ккал/моль*. В кристалле молекула B_2Cl_4 имеет, по-видимому, плоскую структуру, но в газообразном и жидком состояниях группы BCl_2 располагаются перпендикулярно друг другу.

50) Даже при низких температурах дибор-тетрахлорид энергично реагирует с кислородом, хлором и бромом (но не взаимодействует с серой и иодом). Водородом он тоже разлагается в основном по схеме $3B_2Cl_4 + 3H_2 = 4BCl_3 + B_2H_6$. Первой стадией всех этих реакций B_2Cl_4 является, вероятно, присоединение им соответствующих молекул с разрывом связи B—B и последующей симметризацией образовавшихся смешанных производных. С аммиаком идет реакция замещения по схеме $B_2Cl_4 + 6NH_3 = 4NH_4Cl + B_2(NH)_2$, а с гидразином — по схеме $B_2Cl_4 + 5N_2H_4 = 4N_2H_5Cl + B_2N_2$. Как имидное, так и нитридное производные представляют собой белые твердые вещества и являются полимерами. Последнее соединение отличается по свойствам от обычного нитрида бора и слагается, вероятно, из структурных элементов типа
$$\begin{array}{cccc} | & | & | & | \\ -B- & B- & N- & N- \end{array}$$
. В качестве устойчивого мономерного соединения со связью B—B следует отметить $[(CH_3)_2N]_2B—B[N(CH_3)_2]_2$. Вещество это в сухом воздухе выдерживает нагревание до 200 °С.

51) Для B_2Cl_4 известны и продукты присоединения многих веществ. Примером может служить белое, твердое и довольно термически устойчивое производное пиридина — $(C_5H_5N)_2B_2Cl_4$. Интересна протекающая в жидком хлористом водороде реакция по уравнению $2[N(CH_3)_4]Cl + B_2Cl_4 = [N(CH_3)_4]_2[B_2Cl_6]$, результатом которой является осаждение белой соли тетраметиламмония и аниона $[B_2Cl_6]^{2-}$.

52) В обоих приведенных выше случаях связь B—B не разрывалась. Напротив, присоединение этилена сопровождается разрывом этой связи с образованием $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ (т. пл. —28 °С). Интересно, что в плоской (кроме атомов водорода) структуре рассматриваемой молекулы связь C—C имеет длину не 1,54, а 1,46 Å, обычно характерную для нее при соседстве двух двойных связей (X § 2 доп. 19).

---

* Холлидей А., Мессей А., Успехи химии, 1964, № 2, 233.

53) Взаимодействие B_2Cl_4 с водой идет при обычных условиях по уравнению $B_2Cl_4 + 4H_2O = 4HCl + B_2(OH)_4$. Выше 90 °С начинает играть роль вторичная реакция: $B_2(OH)_4 + 2H_2O = H_2 + 2B(OH)_3$.

Отвечающая формуле $(HO)_2B—B(OH)_2$ или $H_4B_2O_4$ кислота представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде (и спиртах). По силе она сравнима с ортоборной, но отличается от нее резко выраженной восстановительной активностью. Так, реакция по схеме $H_4B_2O_4 + O_2 + H_2O = 2H_3BO_3$ в щелочной среде заканчивается за несколько минут. Из-за этого, вероятно, до сих пор не получены соли $H_4B_2O_4$. Последняя способна также к дисмутации по схеме: $3B_2(OH)_4 = 4B(OH)_3 + 2B$.

54) При нагревании в вакууме $H_4B_2O_4$ медленно теряет воду с образованием $(B_2O_2)_x$. Полученный таким путем белый полимер закись бора менее реакционноспособен, чем образующийся при «замораживании» пара (доп. 11). С водой он дает смесь $B_2(OH)_4$ и $B(OH)_3$, относительное содержание которых зависит от условий взаимодействия.

55) Известны и более «ненасыщенные» кислоты бора — $H_6B_2O_2$ и $H_4B_2O_2$ (т. е. HOBH—HBOH). Первая из них (вероятно, в действительности $HOBH_2$) образуется при обработке борида магния водой, а соли обеих кислот — при его взаимодействии с растворами щелочей разных концентраций. Из продуктов гидролиза борида магния была выделена и аммонийная соль «субтетрабориой» кислоты — $H_2B_4O_6$, строение которой, по-видимому, подобно тетраборной (доп. 20), но с прямой связью между двумя центральными атомами бора. Термическим разложением этой соли по реакции $(NH_4)_2B_4O_6 = 2NH_3 + H_2O + B_4O_5$ была получена «недокись» бора B_4O_5, имеющая, вероятно, полимерный характер. Все эти «субборные» кислоты и их производные еще плохо изучены.

56) Получаемая по схеме $MgB_2 + 4H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + 2HOBH_2$ и затем (при накаливании) $2HOBH_2 = 3H_2 + B_2O_2$ закись бора может быть использована для синтеза B_2Cl_4. Дело в том, что при температурах около 250 °С реакция по схеме $4BCl_3 + 3B_2O_2 = 2B_2O_3 + 3B_2Cl_4$ идет с довольно хорошим выходом дибор-тетрахлорида. Так как последний является обычным исходным продуктом для получения многих других соединений бора, содержащих в своем составе связи B—B, получение его самого наиболее простым путем весьма желательно.

57) Взаимодействием по схеме $4SbF_3 + 3B_2Cl_4 = 3B_2F_4 + 4SbCl_3$ при низких температурах может быть получен дибор-тетрафторид (т. пл. —56, т. кип. —34 °С). Молекула его характеризуется следующими структурными параметрами: $d(BF) = 1{,}32$, $d(BB) = 1{,}67$ Å, $\angle FBF = 120°$. Энергия связи BB равна 103 *ккал/моль*, а вращение по ней почти свободно.

58) Термическая устойчивость B_2F_4 довольно высока — даже при 100 °С он разлагается [на BF_3 и $(BF)_x$] лишь медленно. Его химические свойства, в общем, подобны свойствам B_2Cl_4, но менее изучены. Интересно, в частности, что с SO_2 дибор-тетрафторид не реагирует, а с окисью ртути уже при низких температурах идет реакция по уравнению: $3B_2F_4 + 3HgO = B_2O_3 + 4BF_3 + 3Hg$. Еще менее изучен бесцветный дибор-тетрабромид (т. пл. 1 °С), который может быть получен по реакции $3B_2Cl_4 + 4BBr_3 = 4BCl_3 + 3B_2Br_4$. Был получен и твердый при обычных условиях бледно-желтый B_2I_4.

59) Из продуктов термического разложения B_2Cl_4, помимо BCl_3 и $(BCl)_x$, могут быть в небольших количествах выделены два индивидуально охарактеризованных твердых субхлорида — бледно-желтый, довольно летучий B_4Cl_4 (т. пл. 95 °С) и красный B_8Cl_8. Оба они обладают высокой реакционной способностью (например, B_4Cl_4 на воздухе самовоспламеняется).

60) С позиции обычной теории валентности строение молекулы B_4Cl_4 должно было бы отвечать квадрату, образованному группами BCl. Однако результаты проведенного рентгеноструктурного анализа истолковываются в пользу тетраэдрического расположения атомов бора [$d(BCl) = 1{,}70$, $d(BB) = 1{,}71$ Å]. Если это действительно так, то каждый его атом должен осуществлять не три, а четыре валентные связи, на

что у него не хватает внешних электронов, т. е. молекула является электронодефицитной. В подобных случаях обычно прибегают к трактовке соединения с позиций теории молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14). Предполагается, что связи B—Cl нормальные ковалентные, а остальные 8 электронов четырех атомов бора попарно занимают четыре связывающие молекулярные орбиты тетраэдра. Приблизительно так же обстоит дело и с молекулой B_3Cl_6.

61) Субгалогениды бора состава $(BГ)_x$ представляют собой твердые вещества белого (F), желтого (Cl), красного (Br) или черного (I) цвета. Отмечалось также существование красного $B_{12}Cl_{11}$ (т. пл. 115 °C) и не возгоняющегося до 350 °C светло-желтого B_2Cl_2. Все эти вещества еще очень мало изучены.

62) Растворимость BF_3 в жидком фтористом водороде невелика (порядка 0,5 мол.% при обычных условиях), и друг с другом они химически не взаимодействуют. Напротив, в присутствии вещества, способного связывать H^+ (например, воды), идет реакция по схеме $F^- + BF_3 \rightleftarrows BF_4^-$. Образующийся комплексный ион $[BF_4]^-$ представляет собой правильный тетраэдр с расстоянием B—F, равным 1,43 Å (т. е. значительно большим, чем в BF_3), и силовой константой связи $k = 5{,}3$ (по другим данным 6,6). Многие фтороборaты хорошо кристаллизуются и выдерживают довольно сильное нагревание (например, KBF_4 плавится при 530 °C без разложения). По растворимости они похожи на перхлораты: относительно малорастворимы производные K, Rb и Cs (порядка 1 : 200 по массе), а также некоторых объемистых комплексных и органических катионов, тогда как почти все остальные соли хорошо растворимы в воде. Растворы солей HBF_4 и таких металлов, как K, Na и т. п., имеют кислую реакцию, что указывает на их частичный гидролиз, идущий по схеме: $[BF_4]' + H_2O \rightleftarrows HF + [HOBF_3]'$. При обычных условиях константа гидролиза (V § 7 доп. 6) равна $2 \cdot 10^{-3}$.

63) Хорошо растворимые фтороборaты Sn и Pb используются для электролитического рафинирования (очистки) этих металлов. Образующийся при пропускании N_2O_3 в концентрированную HBF_4 фтороборат нитрозила ($NOBF_4$) представляет собой бесцветные твердые кристаллы. При нагревании с фторидами Na или K он отщепляет NOF. Был получен и фтороборат нитрония — $(NO_2)BF_4$.

64) Интересен продукт присоединения к KBF_4 серного ангидрида — белый кристаллический $KBF_4 \cdot 4SO_3$ (т. пл. 65 °C с разл.). Строение его отвечает, вероятно, формуле $K[B(FSO_3)_4]$ с F^- в качестве дважды донора (к B и к S).

65) Образование аналогичных фтороборатам производных типа $M[BГ_4]$ для других галоидов не характерно. Однако соли некоторых достаточно объемистых катионов $[C_5H_5NH^+, N(CN_3)_4^+]$ могут быть получены для всех галоидов, а хлориды типа $M[BCl_4]$ известны также для Cs, Rb, K и NH_4. Все эти соединения гигроскопичны и бурно разлагаются водой. Как правило, они бесцветны. Исключением является оранжево-красный $NO[BCl_4]$ (т. пл. 24 °C). Известны также некоторые смешанные фторохлориды типа $M[BF_3Cl]$, примером которых может служить малоустойчивый желтый $NO[BF_3Cl]$. Взаимодействием BF_3 с NaH были получены солеобразные продукты состава $Na[HBF_3]$ и $Na[H_2BF_2]$.

66) При образовании галидами бора комплексов с другими веществами атом B выступает в качестве акцептора (IX § 2 доп. 2). Поэтому присоединяться к молекулам $BГ_3$ способны только молекулы, содержащие в своем составе атом с достаточно отчетливо выраженной донорной функцией.

67) Хорошим примером такого комплексообразования может служить легко протекающая реакция $H_3N + BF_3 = H_3NBF_3 + 41$ *ккал*. Образующаяся молекула характеризуется следующими структурными параметрами: $d(NB) = 1{,}60$, $d(BF) = 1{,}38$ Å, $\angle NBF = 107°$, $\angle FBF = 111°$. Для силовой константы связи N→B дается значение $k = 4{,}40$. Бесцветный кристаллический H_3NBF_3 (т. пл. 162 °C) не растворяется в неполярных растворителях, но хорошо растворим в воде (примерно 1 : 3 по массе), причем лишь медленно реагирует с ней по схеме: $H_3NBF_3 + H_2O = NH_4^+ + [HOBF_3]'$. Выше 125 °C он начинает медленно разлагаться на нитрид бора и фтороборат аммония: $4H_3NBF_3 = BN + 3NH_4BF_4$. В жидком аммиаке (растворимость около 1 : 10 по массе) образуются нестойкие продукты присоединения 1, 2 и 3 молекул NH_3 (за счет водо-

родных связей по схеме $H_3N \cdots H_3NBF_3$), а под действием амида калия протекает реакция $H_3NBF_3 + 3KNH_2 = 3KF\downarrow + B(NH_2)_3 + NH_3$ с образованием нестойкого амида бора. Последний сразу получается при взаимодействии с жидким аммиаком хлорида бора [$BCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + B(NH_2)_3$], а его иодид дает белый осадок имида бора: $2BI_3 + 9NH_3 = 6NH_4I + B_2(NH)_3$. Первой стадией реакции в обоих случаях является, вероятно, присоединение NH_3 к молекуле BF_3. В отличие от аммиака с NCl_3 (и NH_2Cl) бортрифторид не взаимодействует.

68) Известно много различных продуктов присоединения к BF_3. Некоторые из них заслуживают специального упоминания. Так, взаимодействием ClF_3 с BF_3 был получен бесцветный $[ClF_2][BF_4]$ (т. пл. 30 °C). Известен и $[FCl_2][BF_4]$, устойчивый лишь ниже −127 °C. Охлаждение смеси $BF_3 + FClO_2$ (VII § 2 доп. 55) ведет к образованию неустойчивых при обычных условиях бесцветных кристаллов $[ClO_2][BF_4]$. Интересен бесцветный кристаллический $[NF_4][BF_4]$ (ср. IX § 1 доп. 76), при нагревании устойчивый до 240 °C, но чрезвычайно химически активный и полностью разлагаемый водою (с выделением кислорода). Ксеноногексафторид образует с BF_3 белый, очень гигроскопичный и способный возгоняться в вакууме $[XeF_5][BF_4]$ (т. пл. 90 °C). В результате взаимодействия дифтор-диоксида с BF_3 при низких температурах по схеме $2O_2F_2 + 2BF_3 = 2O_2[BF_4] + F_2$ образуется фтороборат «диоксигенила» — O_2^+ (VIII § 1 доп. 13). Вещество это медленно при 0 °C и быстро при обычных температурах разлагается по схеме $2O_2[BF_4] = 2BF_3 + 2O_2 + F_2$, а с азотноватой окисью дает фтороборат нитрозила $[2O_2[BF_4] + N_2O_4 = 2NO_2[BF_4] + 2O_2]$. От окиси триметиламина (X § 2 доп. 48) производится легко гидролизующийся $(CH_3)_3NOBF_3$, взаимодействием которого с HF может быть получен хорошо растворимый в воде и спирте $[(CH_3)_3NOH]BF_4$. Аналогичное по составу производное гидроксиламина — F_3BNH_2OH — имеет характер слабой одноосновной кислоты ($K = 3 \cdot 10^{-8}$); его калийная соль — $[F_3BNH_2O]K$ — хорошо растворима в воде и спирте. Интересна способность BF_3 присоединяться к некоторым комплексным цианидам. Например, известен $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 8BF_3$, который является, по-видимому, солью «двухслойного» комплексного аниона $[Mo(CNBF_3)_8]^{4-}$. По данным инфракрасной спектроскопии, в смесях BF_3 с азотом частично образуется комплекс $N_2 \rightarrow BF_3$.

69) Если наиболее типичные и многочисленные продукты присоединения бортрифторида являются фтороборатами, то у остальных галидов BF_3 аддукты, как правило, образуются путем взаимодействия с бором центрального элемента донорной молекулы. Для BCl_3 продуктов присоединения известно гораздо меньше, чем для BF_3, для BBr_3 — еще меньше, а для BI_3 — совсем мало. Примером последних может служить I_3PBI_3, осаждающийся при сливании сероуглеродных растворов PI_3 и BI_3. Этот оранжевый аддукт возгоняется в вакууме при 100 °C, тогда как тоже оранжевый Br_3PBI_3 устойчив до 80 °C, а желтоватый Cl_3PBI_3 — лишь до 35 °C. Интересно резкое различие длин связей N→B в CH_3CNBCl_3 (1,56 Å) и CH_3CNBF_3 (1,63 Å).

70) Продукты присоединения к галидам BF_3 обладают различной устойчивостью: некоторые из них, например H_3PBCl_3 (т. пл. 121 °C под давлением 14 *атм*), разлагаются лишь при нагревании, другие, например Cl_3PBCl_3 (т. пл. −94 °C), могут существовать только при низких температурах. Та или иная устойчивость зависит как от природы присоединяющейся молекулы [например, она изменяется по рядам $(CH_3)_3N > (CH_3)_2O > CH_3F$ или $(CH_3)_3P > (CH_3)_2S > CH_3Cl$, а также $(CH_3)_3N > (CH_3)_3P > (CH_3)_3As > (CH_3)_3Sb$ или $(CH_3)_2O > (CH_3)_2S > (CH_3)_2Se > (CH_3)_2Te$], так и от природы галоида в BF_3. На нескольких различных системах (например, продуктах присоединения аминов) было показано, что по ряду F—Cl—Br—I она не уменьшается (как то считалось ранее), а возрастает.

71) Подобно бору, трехвалентный азот также характеризуется координационным числом, равным четырем. Однако образуемые обоими элементами комплексы при одинаковости структурного типа имеют разный электрохимический характер: бор образует анионы $[BF_4]^-$, а азот — катионы $[NH_4]^+$. Так как у промежуточного между ними элемента — углерода — координационное число совпадает с валентностью, его соответствующие производные электронейтральны и представляют собой переходные случаи, что видно из приводимого сопоставления: $Na[BF_4] — [CF_4] — [CH_4] — [NH_4]F$.

72) Для лабораторного получения небольших количеств бороводородов сплав бора с избытком магния обычно обрабатывают 8 н. раствором H_3PO_4. Друг от друга бораны могут быть отделены фракционной перегонкой (в отсутствие воздуха). Получение диборана (B_2H_6) можно вести и действием электрического разряда на смесь паров BCl_3 с водородом (под уменьшенным давлением). Удобным методом получения диборана является проводимая в эфирной среде реакция по схеме: $6MH + 8BF_3 = 6MBF_4 + B_2H_6$ (где M — Li или Na). Образование диборана происходит также при пропускании смеси пара BCl_3 с водородом над нагретыми металлами (Al, Mg, Zn, Na) или при взаимодействии паров галидов BF_3 с гидридами наиболее активных металлов (NaH, CaH_2). Имеется указание и на возможность образования B_2H_8 около 1000 °C непосредственно из элементов.

73) Будучи изолирован от воздуха и воды, B_2H_6 может сохраняться почти без разложения месяцами. Лишь медленно идет в этих условиях разложение и наиболее неустойчивого борана — B_4H_{10}. Продуктами его распада являются водород и другие бороводороды. Первоначально он идет, вероятно, с отщеплением водорода и образованием более бедных им боранов, а нахождение в продуктах разложения B_2H_6 объясняется вторичной реакцией взаимодействия еще не разложившегося B_4H_{10} с водородом в момент выделения. Подобное протекание процесса косвенно подтверждается тем, что добавленный к B_4H_{10} при его распаде Si_2H_6 нацело переводится в SiH_4.

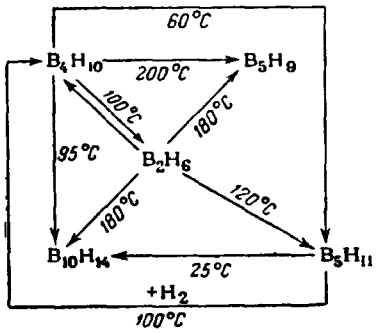


Рис. XI-6. Термические превращения боранов.

74) Обычным исходным веществом для получения остальных бороводородов является в настоящее время B_2H_6. Соответственно регулируя условия его термического разложения, удается непосредственно или через промежуточные стадии получать другие желаемые бораны. Основные направления таких переходов схематически показаны на рис. XI-6. Помимо температуры, большое влияние на ход термических реакций боранов оказывают различные другие факторы (давление и пр.). Для использования в составе реактивных топлив наиболее перспективны B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$. По бороводородам имеются обзорные статьи * и специальная монография **.

75) Лучше других изучены шесть бороводородов, температуры плавления и кипения которых приводятся ниже:

	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
Температура плавления, °C	−165	−120	−122	−47	−62	+99
Температура кипения, °C	−93	+18	63	60	108	213

Бороводороды B_5H_{11}, B_5H_9 и B_6H_{10} при обычных условиях жидкие, $B_{10}H_{14}$ представляет собой летучие без разложения бесцветные кристаллы (давление пара 0,045 *мм рт. ст.* при 25 °C). Все эти бораны имеют отвратительный запах. Даже незначительные количества их паров в воздухе вызывают при вдыхании головную боль и тошноту.

76) Бороводороды являются, по-видимому, главным образом нервными ядами. В организм они могут попадать не только через дыхательную систему, но и путем всасывания неповрежденной кожей. Минимально определяемое по запаху содержание их в воздухе имеет порядок тысячных долей *мг/л*, что уже превышает токсическую концентрацию. Острое отравление может вызвать головную боль, тошноту, слабость, судороги, состояние сильного раздражения или, наоборот, психической депрессии. При

* Паушкин Я. М., Успехи химии, 1953, № 9, 1114.
Михайлов Б. М., Куимова М. Е., Успехи химии, 1966, № 8, 1345.

** Михайлов В. М. Химия бороводородов. М., «Наука», 1967. 520 с.

хронических отравлениях страдают главным образом органы дыхания, печень и почки. В качестве мер индивидуальной защиты рекомендуются резиновые перчатки и специальные противогазы (с гопкалитом, силикагелем и алюминием в качестве фильтрующей массы). При случайном попадании бората на кожу ее следует тотчас же протереть разбавленным раствором NH_4OH.

77) Во многих органических растворителях бораны, подобно силанам, растворяются без разложения, а водой они разрушаются быстрее силанов. Скорость взаимодействия, в общем, уменьшается по приведенному выше ряду. Растворы щелочей разрушают бораны с выделением одной молекулы H_2 на каждую связь B—B или B—H.

78) При отсутствии примесей пары перечисленных боранов (за исключением «нестабильного пентаборана» — B_5H_{11}) в сухом воздухе не самовоспламеняются. Однако во влажном воздухе такое самовоспламенение может произойти даже со взрывом. Вполне устойчив на воздухе при обычных температурах лишь декаборан — $B_{10}H_{14}$. Теплота его плавления равна 8 *ккал/моль*, а плотность снижается при плавлении от 0,92 до 0,78 *г/см*^{3}. У других боранов она в жидком состоянии колеблется от 0,45 (B_2H_6) до 0,70 (B_6H_{10}). При сопоставимых условиях индивидуальная термическая устойчивость боранов изменяется по ряду $B_{10}H_{14} > B_5H_9 > B_2H_6 > B_5H_{11} > B_4H_{10}$. Термическое разложение боранов может быть использовано для борирования металлических поверхностей, что ведет к повышению их твердости и химической стойкости.

79) По отношению к образующим их элементам бораны являются слабо эндотермичными соединениями (например, 9 *ккал/моль* B_2H_6). Критическая температура диборана равна +17 °C, критическое давление — 40 *атм*. Молекула его характеризуется ионизационным потенциалом 11,4 *в* и неполярна. Напротив, молекулы других изученных в этом отношении боранов полярны. Так, дипольный момент B_4H_{10} равен 0,56 (в бензоле), B_5H_9 — 2,13 (в парах), $B_{10}H_{14}$ — 3,17 (в CS_2) или 3,62 (в бензоле). Ионизационные потенциалы молекул B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ равны соответственно 10,8 и 11,0 *в*. Жидкий B_5H_9 («стабильный пентаборан») обладает довольно высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 53$ при температуре плавления и $\varepsilon = 21$ при 25 °C), но неорганические соединения в нем, как правило, нерастворимы. Его плотность при 25 °C равна 0,62 *г/см*^{3}, а теплота испарения 8 *ккал/моль*.

80) Различными более или менее сложными путями были получены (частью — лишь в очень малых количествах) и некоторые другие, пока еще мало изученные бораны: B_6H_{12} (т. пл. —82 °C, давление пара 17 *мм рт. ст.* при 0 °C и 67 при 25°), B_8H_{12} (т. пл. 20), B_9H_{15} (т. пл. +3 °C, давление пара при 28 °C только 0,8 *мм рт. ст.*), $B_{16}H_{20}$ (т. пл. 99 °C), $B_{13}H_{22}$. Последний известен в двух изомерных формах с температурами плавления 180 °C (норм.) и 129 °C (изо-). Имеются также отдельные указания на возникновение при определенных условиях еще некоторых соединений того же класса. Например, среди продуктов реакций в электроразряде был обнаружен $B_{10}H_{16}$, а из промежуточных продуктов термического разложения декаборана может быть, по-видимому, выделен $B_{20}H_{24}$. Сообщалось и о получении B_8H_{16}, B_9H_{18}, $B_{10}H_{18}$.

81) Вопрос о строении и свойствах бороводородов является одной из наиболее трудных теоретических проблем общей химии. Он еще не может считаться успешно разрешенным.

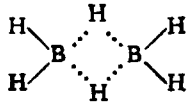
Так как бор трехвалентен, его максимально насыщенные водородом гидриды должны были бы отвечать общей формуле B_nH_{n+2}, т. е. иметь составы BH_3, B_2H_4, B_3H_5, B_4H_6 и т. д. Однако летучие бораны такого состава неизвестны.

Молекулы летучих бороводородов следует, по-видимому, рассматривать как результат сочетания друг с другом приведенных выше валентно-насыщенных структур при посредстве мостиковых водородных связей B•••H•••B. Сочетания двух таких структур дают бораны типа B_nH_{n+4} (в частности, B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$, $B_{13}H_{22}$), а сочетания трех структур — бораны типа B_nH_{n+6} (в частности, B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$).

82) Состав простейших летучих бороводородов может быть «набран» только однозначно: $B_2H_6 = BH_3 + BH_3$ и $B_4H_{10} = BH_3 + B_2H_4 + BH_3$. Однако уже для пентаборанов возможна «изомерия набора». Так, B_5H_9 может строиться из $B_3H_5 + B_2H_4$ или из

$B_4H_8 + BH_3$, а B_5H_{11} — из $B_2H_4 + B_2H_4 + BH_3$ или из $BH_3 + B_3H_5 + BH_3$. По мере роста n в формуле бороводорода число принципиально допустимых вариантов такого набора возрастает (например, для $B_{10}H_{14}$ их пять). Параллельно увеличивается и число принципиально возможных вариантов сочетания исходных валентно-насыщенных структур посредством водородных мостиков. Кроме того, начиная с B_4H_8, становится возможной изомерия самих этих исходных структур (прямая или разветвленная цепь атомов бора), число вариантов которой быстро растет по мере повышения n. В результате, потенциальные возможности структурной изомерии бороводородов совершенно несравнимы с нашими фактическими сведениями о ней. Обусловлено это главным образом малой устойчивостью большинства боранов.

83) Наиболее детально изучена молекула *диборана*. Она содержит два водородных мостика и может быть изображена формулой



Структура эта характеризуется расстояниями $d(BB) = 1{,}78$, $B—H_{(внешн)} = 1{,}20$, $B\cdots H_{(внутр)} = 1{,}33$ Å и углами $\angle HBH_{(внешн)} = 121°$, $\angle HBH_{(внутр)} = 96°$. Атомы бора и крайних водородов расположены в одной плоскости, а водородные мостики — перпендикулярно к ней. Геометрически диборан представляет собой два тетраэдра из атомов водорода с общим ребром [$d(HH) = 1{,}98$ Å] и атомами бора, смещенными на 0,15 Å от центров тетраэдров по направлению наружу. По-видимому, атомы бора поляризованы положительно, ковалентно связанные водороды — слабо отрицательно, а мостиковые водороды — более отрицательно (для каждого из них предлагался эффективный заряд — 0,22). Силовые константы связей $BH_{(внешн)}$ и $B\cdots H_{(внутр)}$ равны соответственно 3,47 и 1,84, т. е. вторая является почти вдвое менее жесткой. Энергия обычной ковалентной связи $BH_{(внешн)}$ оценивается в 91 *ккал/моль*, а работа разрыва молекулы B_2H_6 на два радикала BH_3 составляет 59 *ккал/моль* (по другим данным — 36 *ккал/моль*). Следовательно, энергия образования каждой мостиковой связи по схеме $B—H+B=B\cdots H\cdots B$ равна 29,5 *ккал/моль*, а ее полная энергия составляет 120,5 *ккал/моль*. Возникновение мостиковых связей и стабилизирует молекулы летучих бороводородов.

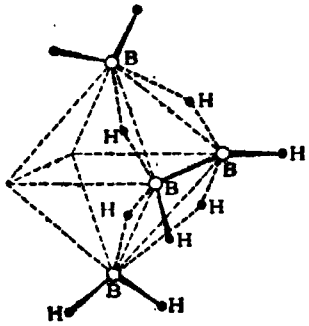


Рис. XI-7. Пространственная структура B_4H_{10}.

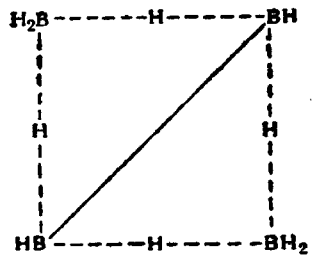


Рис. XI-8. Схема строения B_4H_{10}.

84) Строение более сложных боранов изучалось главным образом с помощью рентгеноструктурного анализа, причем в основу расшифровки полученных экспериментальных данных была положена идея заполнения атомами бора углов одной из двух геометрических фигур — октаэдра или икосаэдра. Установленная таким путем пространственная структура молекулы B_4H_{10} показана на рис. XI-7. Ей соответствует валентная схема рис. XI-8. Каждый атом бора имеет характерное для него координационное число 4. Длина ковалентной связи B—B равна 1,71 Å.

85) Как уже отмечалось выше, молекула B_5H_9 может быть «набрана» двумя различными способами. Показанные на рис. XI-9 результаты определения ее пространственной структуры говорят в пользу набора по типу $B_3H_5 + B_2H_4$ (рис. XI-10). Центральный атом B имеет в этом случае также характерное для бора (например, в BF_3) координационное число 3. Подобным же образом, результаты определения пространственной структуры B_5H_{11} говорят в пользу «набора» его молекулы по типу $BH_3 + B_3H_5 + BH_3$. Идти обратным путем — от «набора» к структуре — пока нет возможности.

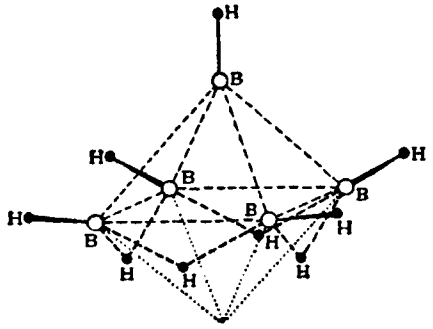


Рис. XI-9. Пространственная структура B_5H_9.

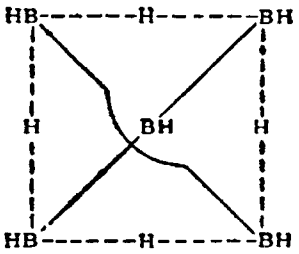


Рис. XI-10. Схема строения B_5H_9.

86) Неясной частью теории строения летучих боранов является и трактовка характерных для них водородных мостиков. Связь B···H···B (которую ввиду ее изогнутости иногда называют «банановой») несомненно имеет иную природу, чем обычная водородная (IV § 3 доп. 7). Так как для связывания трех атомов в ней есть лишь два электрона, она могла бы строиться по типу двух одноэлектронных связей (IV § 1 доп. 11). Такая трактовка хорошо согласуется с ее относительной прочностью (которую, по примеру H_2^+, для двух одноэлектронных связей можно ожидать несколько большей, чем для одной двухэлектронной). При антипараллельности спинов обоих электронов она не противоречит и диамагнетизму боранов.

Однако обычной является в настоящее время трактовка данной связи, как трехцентровой с позиций теории молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14): линейная комбинация трех атомных орбит (по одной от каждого из атомов) дает три молекулярные орбиты — связывающую, несвязывающую и разрыхляющую, из которых наиболее энергетически выгодная — связывающая — и заполняется единственной электронной парой. При истолковании электронодефицитных структур более сложных бороводородов также пользуются представлениями о трех- и более центровых связях (например, пятицентровой у одного из атомов бора в B_5H_9). По строению бороводородов имеется обзорная статья *.

87) Отличный от других бороводородов характер имеет первоначально синтезированный в электроразряде $B_{20}H_{18}$: в его структуре нет мостиковых связей. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 199 °C), способное уже выше 100 °C возгоняться в вакууме, гигроскопичное и реагирующее с водой, образуя сильную двухосновную кислоту. Вместе с тем известны (но ближе не изучены) еще более бедные водородом твердые бораны, различающиеся своей окраской (в большинстве случаев желтых оттенков) и растворимостью в сероуглероде. Коричневый цвет наиболее бедных водородом боранов приближается к цвету аморфного бора.

88) Для трактовки химических свойств летучих бороводородов основное значение имеет то обстоятельство, что атомы бора не являются полностью экранированными (X § 6 доп. 103). В результате присоединения к ним тех или иных частиц из окружающей среды вероятны, вообще говоря, два основных направления первичного

* Липском У., Эберхардт У., Крофорд К., Успехи химии, 1956, № 10, 1249.

элементарного процесса: разрыв водородных мостиков или миграция протонов (X § 1 доп. 108), приводящая к отщеплению H_2 и образованию ковалентных связей B—B. Выбор того или другого направления зависит от свойств присоединяющихся частиц. Так как полнее изучены химические превращения диборана, они преимущественно и рассматриваются ниже.

89) Под действием ультрафиолетовых лучей (с длиной волны 1849 Å) диборан параллельно испытывает два типа распада — $B_2H_6 = B_2H_5 + H$ и $B_2H_6 = BH_3 + BH_3$, — причем вероятности осуществления того или другого относятся приблизительно как 10 : 1. В смеси диборана с бортрихлоридом при обычных температурах устанавливается смещенное влево равновесие по схеме: $B_2H_6 + BCl_3 \rightleftarrows B_2H_5Cl + BHCl_2$.

90) Первичной стадией взаимодействия диборана с водой является, по-видимому, разрыв мостиковых связей: $H_2O + H_2B(HH)BH_2 + OH_2 = 2H_2OBH_3$. Вслед за тем протон из молекулы воды мигрирует в отрицательно поляризованный водород связи B—H, что сопровождается отщеплением молекулы водорода: $H_2OBH_3 \rightarrow H_2 + HOBH_2$. Далее тот же процесс дважды повторяется по схемам: $H_2O + BH_2(OH) \rightleftarrows H_2OBH_2(OH) \rightarrow$ $\rightarrow H_2 + BH(OH)_2$ и $H_2O + BH(OH)_2 \rightleftarrows H_2OBH(OH)_2 \rightarrow H_2 + B(OH)_3$. Так как у каждого атома бора в промежуточных продуктах гидролиза — BH_2OH и $BH(OH)_2$ — занято лишь по три координационных места, вероятность присоединения к ним молекул воды больше, чем к атомам бора в диборане. Отсюда и бóльшая скорость рассматриваемых вторичных реакций по сравнению с первичной, из-за чего промежуточные продукты гидролиза не накапливаются. При —130 °C для диборана был получен кристаллогидрат состава $B_2H_6 \cdot 2H_2O$ с вероятной структурой $2H_2OBH_3$, что соответствует первой стадии приведенного выше хода гидролиза.

91) Гидролитическое разложение остальных бороводородов идет гораздо медленнее, чем диборана. До известной степени это обусловлено их малой растворимостью в воде. Так, было показано, что взаимодействие B_5H_9 и H_2O по суммарной схеме $B_5H_9 + 15H_2O = 12H_2 + 5B(OH)_3$ несравненно быстрее протекает в диоксановом растворе обоих веществ, чем при их непосредственном контакте.

92) Подобно силанам, бороводороды не взаимодействуют с концентрированной серной кислотой. С сильными щелочами идет реакция, не имеющая аналогии в химии кремния: помещенная в атмосферу B_2H_6 палочка KOH покрывается белой коркой кристаллического г и п о б о р а т а калия, образующегося по схеме: $KOH + H_2B(HH)BH_2 + KOH = 2K[HOBH_3]$. Твердые гипобораты натрия и калия устойчивы. На воздухе они притягивают влагу и расплываются, причем начинает протекать их последовательный гидролиз по схемам: $K[BH_3OH] + H_2O = H_2 + K[BH_2(OH)_2]$, затем $K[BH_2(OH)_2] + H_2O = H_2 + K[BH(OH)_3]$ и наконец $K[BH(OH)_3] + H_2O = H_2 + K[B(OH)_4]$. В присутствии большого избытка щелочи самопроизвольное разложение гипоборатов протекает очень медленно, но при разбавлении раствора водой оно значительно ускоряется. Еще быстрее, практически моментально, идет распад при подкислении раствора. Гипобораты и продукты их частичного гидролиза являются исключительно сильными восстановителями. Так, из солей Ag, Hg, Bi и Sb они выделяют свободные элементы.

93) Взаимодействие с растворами щелочей ж и д к и х боранов идет несколько иначе, чем B_2H_6. Первоначально они растворяются без выделения водорода. При подкислении раствора начинается распад на H_2 и H_3BO_3, однако он идет весьма медленно и реакция для своего завершения требует многих дней. По-видимому, в щелочных растворах жидких боранов образуются соли более устойчивых кислот.

Возможно, что они тождественны солям, получаемым путем обработки борида магния щелочами (доп. 55). Соли эти (а также одновременно получаемые производные $H_2B_4O_6$) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворы которых являются сильными восстановителями.

94) Твердый при обычных условиях $B_{10}H_{14}$ растворяется в спиртах и эфирах, причем проявляет свойства сильной одноосновной кислоты. Некоторые соли декаборана известны и в твердом состоянии. Так, взаимодействием NaH с раствором $B_{10}H_{14}$ в пропиловом эфире был получен $NaB_{10}H_{13}$, а взаимодействием раствора $B_{10}H_{14}$ в ди-

глиме с водным раствором $[N(CH_3)_4]OH$ — нерастворимый в воде желтый $[N(CH_3)_4]B_{10}H_{13}$. Свойства двухосновной кислоты характерны и для обеих форм $B_{18}H_{22}$ [$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$ (норм.) или $3 \cdot 10^{-9}$ (изо-)] и для $B_{10}H_{16}$. Примером соли последней из них может служить довольно устойчивый к гидролизу $K_2B_{10}H_{14}$ (получаемый действием KBH_4 на декаборан в водной среде). Были получены также соли типов $M^1B_{11}H_{14}$ и $M^I_2B_{11}H_{13}$ (вторые — в сильнощелочной среде), производящиеся от неизвестного в свободном состоянии борана $B_{11}H_{15}$.

95) Исходя из $B_{10}H_{14}$, были получены интересные производные ионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Известны не только содержащие их соли (в частности, нерастворимые серебряные), но и кристаллогидраты свободных кислот — $(H_3O)_2B_{10}H_{10} \cdot xH_2O$ и $(H_3O)_2B_{12}H_{12} \cdot xH_2O$. Кислоты эти сравнимы по силе с H_2SO_4.

Рассматриваемые ионы могли бы производиться от нормальных насыщенных боранов $B_{10}H_{12}$ и $B_{12}H_{14}$ (доп. 81), но с этим трудно совместить принятое для них при рентгеноструктурном анализе икосаэдрическое взаимное расположение атомов бора. Оба иона отличаются высокой химической стойкостью — на них практически не действуют ни кислоты, ни щелочи. Их атомы водорода могут быть частично или полностью заменены на атомы галоидов, причем химические свойства при такой замене существенно не изменяются. В частности, $Cs_2B_{10}Cl_{10}$ устойчив на воздухе до 400 °С.

96) Известны и некоторые другие производные рассматриваемых ионов. Например, при действии $FeCl_3$ на разбавленный водный раствор $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ образуются нерастворимые в холодной воде белые кристаллы $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{20}H_{18}$ (т. пл. 173 °С с разл.). Из продуктов окисления $B_{10}H_{10}^{2-}$ ионом Ce^{4+} был выделен $K_4B_{20}H_{18} \cdot 2H_2O$. Лежащий в основе этого соединения боран $B_{20}H_{22}$ является, следовательно, четырехосновной кислотой ($K_4 = 5 \cdot 10^{-7}$). Для аниона $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ установлено существование трех изомерных форм. Были получены также соли состава MB_9H_9 (где M — Cs, Rb), CsB_9H_{14} и $[Zn(NH_3)_4]B_8H_8$.

97) Ряд соединений общего типа $B_{10}H_{12} \cdot 2X$ производится и от неизвестной в индивидуальном состоянии молекулы $B_{10}H_{12}$. Примерами могут служить $B_{10}H_{12} \cdot 2(CH_3)_2S$ (т. пл. 123 °С), $B_{10}H_{12} \cdot (CH_3)_2S \cdot NaCN$ и $B_{10}H_{12} \cdot NaCN \cdot NaH$. Исходным веществом для их получения также служит декаборан. По химии этого бороводорода и его производных имеется обзорная статья *.

98) Для стабильного пентаборана известен ряд более или менее неустойчивых производных типа XB_5H_8, где X — одновалентный атом или радикал (K, Na, Li, Cl, CH_3 и др.). Пожалуй, наиболее интересным из подобных соединений является $(B_5H_8)_2CH_2$, в котором радикалы B_5H_8 связаны с углеродом через атомы бора, находящиеся в вершинах пирамид B_5H_9 (см. рис. XI-9). Вещество это представляет собой бесцветные кристаллы, медленно разлагающиеся в вакууме и со взрывом — на воздухе. Известны и производящиеся от гексаборана C_6H_{10} соли MC_6H_9 (где M — K, Na, Li).

99) Взаимодействие диборана со взвешенным в кипящем эфире порошком гидрида лития ведет к образованию б о р а и а т а лития по схеме: $2LiH + B_2H_6 = 2Li[BH_4]$. Более практически важный бораиат натрия в аналогичных условиях не образуется. Для его получения предложены различные пути, например основанный на реакциях: $NaH + B(OCH_3)_3 = Na[HB(OCH_3)_3]$ и затем $2Na[HB(OCH_3)_3] + B_2H_6 = 2Na[BH_4] + 2B(OCH_3)_3$. Первая из этих последовательных реакций проводится с кипящим $B(OCH_3)_3$, а вторая легко идет при комнатной температуре. Из $Na[BH_4]$ (например, по схеме $NaBH_4 + KOH = KBH_4 + NaOH$) могут быть получены боранаты и других щелочных металлов. Взаимодействием $NaBH_4$ с NH_4F в жидком аммиаке был получен и устойчивый лишь ниже —40 °С боранат аммония — NH_4BH_4.

100) Боргидриды щелочных металлов имеют характер типичных солей. Ион BH_4^- представляет собой тетраэдр из атомов водорода с атомом бора в центре и эффек-

* Станко В. И., Чаповский Ю. А., Братцев В. А., Захаркин Л. И., Успехи химии, 1965, № 6, 1011.

тивным радиусом 2,03 А. Связь B—H в нем характеризуется ядерным расстоянием $d = 1{,}26$ А и силовой константой $\kappa = 3{,}0$. Энергии образования иона BH_4^- из BH_3 и H^- оценивается в 75 *ккал/моль*.

101) В атмосфере водорода (или азота) $LiBH_4$ плавится при 278 °С (с разл.), $NaBH_4$ устойчив до 400 °С, а KBH_4 — даже до 500 °С. Боргидриды щелочных металлов хорошо растворимы в воде (например, 55 *г* $NaBH_4$ на 100 *г* H_2O при 20 °С) и взаимодействуют с нею по суммарной схеме: $MBH_4 + 4H_2O = 4H_2 + MOH + H_3BO_3$. Однако образующаяся щелочь тормозит протекание процесса, и поэтому он идет не до конца. Скорость гидролиза уменьшается по ряду $Li \gg Na > K$, причем боргидриды Na и K разлагаются холодной водой лишь очень медленно, а из содержащего небольшой избыток щелочи раствора могут быть выделены кристаллогидраты $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ и $KBH_4 \cdot nH_2O$ (где $n = 3$ или 1). Горячая вода разлагает рассматриваемые боргидриды быстрее, а в кислой среде разложение их идет очень быстро. Параллельно с гидролизом под действием кислот может частично протекать и реакция типа $2MBH_4 + 2HCl = 2MCl + H_2 + B_2H_6$. В отличие от своих аналогов $LiBH_4$ несколько растворим в эфире (1,3 при 0 °С и 4,5 масс.% при 25 °С). Хорошими растворителями $NaBH_4$ являются жидкий аммиак (1 : 1 по массе при 25 °С) и «диглим» — $O(CH_2CH_2OCH_3)_2$ (т. кип. 161 °С). При поджигании на воздухе $NaBH_4$ спокойно сгорает.

102) Боргидриды щелочных металлов обладают сильно выраженными восстановительными свойствами. Практически чаще всего используется $NaBH_4$. Например, с его помощью удобно получать летучие гидриды Ge, Sn, As и Sb, исходя из их хлоридов. Широкое использование находит $NaBH_4$ и в органической химии (главным образом как восстановитель альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов). Взаимодействие его с BF_3 (в эфирной среде) или с BCl_3 (в диглиме) может служить удобным методом получения больших количеств диборана, а подкисление водного раствора — получения водорода (до 2,37 *л/г* $NaBH_4$). Еще больше водорода (до 4,13 *л/г*) можно получить аналогичным путем из $LiBH_4$. Действием на последний HCN в эфирной среде был синтезирован довольно устойчивый $Li[BH_3CN]$. Известны и другие соли аналогичного типа, например $K[BH_3F]$, $K[BH_3NCS]$, $K[BH_3GeH_3]$, $Na[BH_3Re(CO)_5]$.

103) Боргидриды $M[BH_4]_2$ (где M — Mg, Ca, Sr, Ba) представляют собой белые твердые вещества. Они похожи по свойствам на боргидриды щелочных металлов, но несколько менее устойчивы по отношению к нагреванию и более активны как восстановители. Гораздо менее устойчивы и более реакционноспособны $Be(BH_4)_2$ (т. возг. 91 °С) и особенно жидкий при обычных условиях $Al(BH_4)_3$ (т. пл. —65, т. кип. +45 °С). Оба эти боргидрида бурно реагируют с водой. Молекулы их построены, по-видимому, на основе двойных мостиковых связей (по типу B_2H_6) между радикалами BH_3 и гидридами BeH_2 или AlH_3 [с параметрами $d(B \cdot H) = 1{,}28$, $d(Be \cdot H) = 1{,}63$, $d(BeB) = 1{,}74$, $d(Al \cdot H) = 2{,}10$, $d(AlB) = 2{,}15$ А]. Триметиламин отщепляет BH_3 от $Al(BH_4)_3$ [с образованием $(CH_3)_3NBH_3$] уже при обычной температуре, а от $Be(BH_4)_2$ выше 90 °С, тогда как на боргидриды щелочных металлов он вообще не действует.

104) Были описаны и боргидриды некоторых других элементов. Из них к числу относительно устойчивых могут быть отнесены белые $Zr(BH_4)_4$ (т. пл. 29, т. кип. 128 °С) и $Hf(BH_4)_4$ (т. пл. 29, т. кип. 118 °С), а к числу более или менее неустойчивых — разлагающийся уже выше —65 °С желтый $Sn(BH_4)_2$, выше —30 °С бесцветный $AgBH_4$, выше 0 °С бесцветный $Cd(BH_4)_2$, выше 25 °С зеленый $Ti(BH_4)_3$ и выше 85 °С бесцветный $Zn(BH_4)_2$. Интересным бораната является устойчивый лишь при низких температурах желтый $[Mn(CO)_5]BH_4$ (т. пл. —78 °С). По двойным гидридам бора и его аналогов (Al, Ga, In) имеется обзорная статья*.

105) При взаимодействии B_2H_6 с амальгамой натрия в эфирной среде реакция идет по уравнению: $2Na + 2B_2H_6 = NaBH_4\downarrow + NaB_3H_6$. Путем испарения эфира последняя соль может быть выделена. Помимо растворимости в эфире, она отличается

* Михеева В. И., Успехи химии, 1954, № 7, 831.

от $NaBH_4$ и несколько большей устойчивостью по отношению к воде. Получены были и некоторые другие соли того же аниона (в частности, TlB_3H_8). Структура иона $B_3H_8^-$ отвечает сочетанию иона BH_4^- с молекулой B_2H_4 посредством двух водородных связей.

106) Растворенный в диглиме $NaBH_4$ способен взаимодействовать с избытком диборана по схеме: $2NaBH_4 + B_2H_6 = 2NaB_2H_7$. Для иона $B_2H_7^-$ была предложена структура $[H_3B\cdots H\cdots BH_3]$ с одной мостиковой связью между группами BH_3 (энергия которой оценивается в 30 *ккал/моль*). При такой трактовке ион этот формально аналогичен комплексным ионам типа HF_2^-.

107) Производными неизвестного в свободном состоянии бороводорода B_8H_8 являются соли типа $M_2B_6H_6$ (где $M = [N(CH_3)_4]$, NH_4, K, Ag). Входящий в их состав анион $[B_6H_6]^{2-}$ имеет структуру октаэдра.

108) По отношению к свободным хлору и брому бороводороды ведут себя аналогично силанам (и углеводородам): оба галоида не присоединяются к боранам, а замещают в них атомы водорода. При избытке диборана реакция идет по схеме $B_2H_6 + Г_2 = B_2H_5Г + HГ$, причем могут образоваться продукты замещения на галоид и более чем одного атома водорода. При избытке галоида происходит полное замещение: $B_2H_6 + 6Г_2 = 2BГ_3 + 6HГ$.

Подобно кремневодородам, в присутствии соответствующих галоидных солей Al бораны обменивают водород на галоид и при взаимодействии со свободными галоидоводородами, например, по схеме $B_2H_6 + HГ = H_2 + B_2H_5Г$. Иодистый водород реагирует подобным же образом и без катализатора, что обусловлено, по-видимому, наибольшей легкостью отщепления протона именно им (VII § 4 доп. 37).

109) Продукт этой реакции — B_2H_5I представляет собой бесцветную жидкость, затвердевающую при —110 °С. Под действием амальгамы натрия он отщепляет иод с образованием B_4H_{10} по схеме: $2B_2H_5I + 2Na = 2NaI + B_4H_{10}$. Реакция эта аналогична взаимодействию с металлическим натрием галоидозамещенных углеводородов.

Монобром-диборан — B_2H_5Br — представляет собой бесцветный газ (т. пл. —104, т. кип. +10 °С), склонный к самопроизвольному распаду на B_2H_6 и BBr_3 по суммарной схеме: $6B_2H_5Br = 2BBr_3 + 5B_2H_6$. Еще быстрее подобным же образом распадаются соответствующий хлорид (т. пл. —143, т. кип. —11 °С) и продукты, содержащие в молекуле более одного атома галоида.

110) При низких температурах диборан образует с диметиловым эфиром нестойкий продукт присоединения состава $(CH_3)_2OBH_3$, давление пара которого равно 18 *мм рт. ст.* уже при —78 °С. В парах соединение это почти нацело диссоциировано. С сероводородом диборан не реагирует, но с диметилсульфидом (т. пл. —83, т. кип. +38 °С) дает продукт присоединения $(CH_3)_2SBH_3$, пар которого (давление 4 *мм рт. ст.* при 0 °С) при 53 °С диссоциирован лишь на 60%. Интересно, что относительная устойчивость аналогичных производных $BГ_3$ обратна (доп. 70).

111) С аммиаком бороводороды дают белые солеобразные продукты присоединения. Взаимодействие диборана идет по схеме: $2NH_3 + B_2H_6 = [H_3NBH_2NH_3]BH_4$ (т. пл. 90 °С). Возможно, что первичным продуктом при этом является легко димеризующийся H_3NBH_3, который может быть получен в эфирной среде по реакции: $2LiBH_4 + (NH_4)_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2H_2 + 2H_3NBH_3$. Для мономера было найдено $d(NB) = 1{,}56$ Å и $\mu = 4{,}88$ (в диоксане). Взаимодействие B_2H_6 с триметиламином ведет к образованию устойчивого мономера $(CH_3)_3NBH_3$ (т. пл. 94, т. кип. 171 °С). Подобным же образом ведут себя CH_3CN и SiH_3CN, образующие мономерные CH_3CNBH_3 и SiH_3CNBH_3. Последнее соединение при нагревании разлагается на SiH_4 и устойчивый к действию воды и кислорода полимер $(BH_2CN)_x$. Взаимодействием боргидрида натрия с сульфатом гидразина в диоксане по реакции $2NaBH_4 + (N_2H_5)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2 + 2N_2H_4BH_3$ был получен бесцветный кристаллический (т. пл. 61 °С с разл.) $N_2H_4BH_3$, молекула которого характеризуется параметрами $d(NN) = 1{,}47$, $d(NB) = 1{,}56$ Å, $\mu = 4{,}2$ (в диоксане). Его термическое разложение идет по схеме $2N_2H_4BH_3 = N_2H_4 + 2H_2 + BH_2NHNHBH_2$ и затем $BH_2NHNHBH_2 = 2H_2 + (HBN)_2$. Оба продукта термического разложения, по-видимому, полимерны.

112) Интересна химическая стойкость производных катиона $[H_2B(NR_2)_2]^+$ (где $R = CH_3$ или другой углеводородный радикал). Несмотря на наличие в них непосредственно связанных с бором атомов водорода, на бесцветные соли этого типа не действует даже концентрированная HNO_3. По катионным комплексам бора имеется обзорная статья. *

113) Со структурной точки зрения наиболее интересны производные диборана (см. доп. 83) состава $B_2H_5NH_2$ (т. пл. —66, т. кип. 76 °С) и $B_2H_5N(CH_3)_2$ (т. пл. —55, т. кип. 50 °С). Как показало изучение этих молекул, на радикал NH_2 или $N(CH_3)_2$ замещен в них не ковалентно связанный, а один из мостиковых водородов диборана [$d(NB) = 1{,}55$ Å]. Так как трехвалентный атом азота содержит обладающую донорной функцией свободную электронную пару, в образовании мостика BNB могут участвовать четыре электрона (1 от B и 3 от N) и прибегать к представлению о трехцентровой связи нет надобности. По азотсодержащим производным диборана имеется обзорная статья **.

114) При низких температурах диборан реагирует с фосфином, образуя бесцветные кристаллы H_3PBH_3, на воздухе самовоспламеняющиеся. Значительно устойчивее $(CH_3)_3PBH_3$ (т. пл. 103 °С), тогда как F_3PBH_3 (т. пл. —116, т. кип. —62 °С) тоже малоустойчив и самовоспламеняется на воздухе. Для молекулы последнего соединения характерны следующие параметры: $d(PF) = 1{,}54$, $d(PB) = 1{,}84$, $d(BH) = 1{,}21$ Å, $\angle FPF = 100°$, $\angle HBH = 115°$. Энергия связи P → B оценивается в 25 *ккал/моль*, а барьер вращения по ней составляет 3,2 *ккал/моль*. Интересно, что F_2HPBH_3 (т. кип. 6 °С) значительно устойчивее, чем F_3PBH_3. В отличие от трехфтористого фосфора NF_3 с дибораном не взаимодействует. Действием на F_3PBH_3 аммиака в эфирной среде был получен устойчивый на воздухе $(H_2N)_3PBH_3$, структурное исследование которого дало значения $d(NP) = 1{,}65$ и $d(PB) = 1{,}89$ Å. Высокой химической стойкостью отличается $[(CH_3)_2N]_3PBH_3$, не реагирующий с разбавленными кислотами и перегоняющийся с водяным паром без разложения. Из соединений, содержащих в своем составе не донорно-акцепторные, а обычные ковалентные связи P—B, следует отметить очень устойчивый и химически инертный циклический тример $[(CH_3)_2PBH_2]_3$. Для аналогичного тетрамера даются следующие структурные параметры: $d(CP) = 1{,}84$, $d(PB) = 2{,}08$ Å, $\angle PBP = 104°$, $\angle BPB = 125°$.

115) В связи с различным отношением к диборану PF_3 и NF_3 интересны результаты изучения молекул $(CH_3)_2NP(F_2)BH_3$ и $(CH_3)_2NP(F_2)BF_3$. Оказалось, что в первой из них представлена связь P → B, а во второй — связь N → B.

116) Мышьяковистый водород с дибораном не взаимодействует, но $(CH_3)_3As$ при —78 °С образует $(CH_3)_3AsBH_3$. Это белое твердое вещество (т. пл. 74 °С) начинает медленно разлагаться лишь выше 120 °С. Известен также ряд производных диборана, содержащих не донорно-акцепторные, а обычные ковалентные связи As—B. Последние менее прочны, чем связи P—B.

117) В смеси диборана с окисью углерода устанавливается равновесие по схеме: $OC + B_2H_6 + CO = 2OCBH_3 + 9$ *ккал*. Образующийся карбонилборгидрид (т. пл. —137, т. кип. —64 °С) представляет собой бесцветный газ. Молекула его полярна ($\mu = 1{,}80$) и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(OC) = 1{,}13$, $d(CB) = 1{,}54$, $d(BH) = 1{,}19$ Å, $\angle HBH = 114°$. Энергия донорно-акцепторной связи C → B равна 19 *ккал/моль*, а длина ее практически такова же, как и обычной ковалентной связи C—B. Для силовых констант связей даются значения $\kappa(BC) = 3{,}0$ и $\kappa(CO) = 17{,}3$. Вода медленно разлагает карбонил-боргидрид по схеме $OCBH_3 + 3H_2O = CO + 3H_2 + B(OH)_3$, аммиак образует твердый продукт присоединения [по-видимому, $(NH_4)_2HBCO$], а триметиламин замещает CO с образованием $(CH_3)_3NBH_3$. Интересно отметить, что получить $OCBF_3$ не удается.

---

* Шитов О. П., Иоффе С. Л., Тартаковский В. А., Новиков С. С., Успехи химии, 1970, № 11, 1913.

** Жигач А. Ф., Кочиева Л. Н., Успехи химии, 1956, № 10, 1267.

118) При взаимодействии с окисью углерода (под давлением) нестабильного пентаборана реакция идет по уравнению $B_5H_{11} + 2CO = OCBH_3 + OCB_4H_3$. Второй образующийся продукт может быть получен и по реакции: $B_4H_{10} + CO = H_2 + B_4H_3CO$. Он представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —110, т. кип. 60 °С), реагирующую с водой или $(CH_3)_3N$ без выделения CO. Так же как с CO, идет взаимодействие B_5H_{11} с PF_3 (под давлением) — образуются F_3PBH_3 и $B_4H_8PF_3$. Известны также карбонильные производные некоторых других боранов, например летучие и довольно термически устойчивые $B_{10}H_8(CO)_2$ и $B_{12}H_{10}(CO)_2$.

119) Взаимодействие NaB_3H_8 (доп. 105) с хлористым аммонием в эфирной среде идет по реакции: $NH_4Cl + NaB_3H_8 = NaCl\downarrow + H_2 + H_3NB_3H_7$. Образующийся продукт присоединения аммиака к неизвестному в индивидуальном состоянии бороводороду B_3H_7 (т. е. $B_2H_4 + BH_3$) может быть выделен испарением эфира и очищен последующей возгонкой в вакууме при 40—50 °С. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 74 °С), устойчивое на воздухе, хорошо растворимое в эфире и лишь крайне медленно разлагаемое водой. Молекула $H_3NB_3H_7$ имеет структуру треугольника из атомов бора, к одной из вершин которого присоединена молекула NH_3. Вероятно, одна из сторон этого треугольника образована ковалентной связью B—B (в B_2H_4), а две другие — мостиками B···H···B за счет водородов группы BH_3, к атому бора которой присоединена молекула NH_3. Длина донорно-акцепторной связи $N \rightarrow B$ найдена равной 1,58 Å. В жидком аммиаке $H_3NB_3H_7$ растворяется без разложения, а под действием $(CH_3)_3N$ разлагается с образованием $(CH_3)_3NBH_3$ и твердого остатка, отщепляющего водород. Вместе с тем известен и $(CH_3)_3NB_3H_7$. Аналогичное производное диметилового эфира — $(CH_3)_2OB_3H_7$ — интересно тем, что одним из продуктов его взаимодействия с PF_3 при —15 °С является $B_2H_4(PF_3)_2$.

120) Аммиакат триборана может быть получен и исходя из тетраборана. Взаимодействие его в эфирной среде с аммиаком ведет к образованию кристаллического $[H_2B(NH_3)_2]B_3H_8$. Последний реагирует в эфирной среде с HCl по схеме $[H_2B(NH_3)_2]B_3H_8 + HCl = [H_2B(NH_3)_2]Cl\downarrow + H_2 + B_3H_7$, а из остающегося в растворе эфирата триборана эфир вытесняется аммиаком: $(C_2H_5)_2OB_3H_7 + NH_3 = H_3NB_3H_7 + (C_2H_5)_2O$. С пиридином тетраборан реагирует при 0 °С по схеме: $B_4H_{10} + 3C_5H_5N = 2C_5H_5NBH_3 + C_5H_5NB_2H_4$.

121) В качестве продуктов частичного замещения водорода в B_3H_7 и B_4H_8 (т. е. $B_2H_4 + B_2H_4$) могут рассматриваться $[(CH_3)_2N]_3B_3H_4$ (т. пл. 95 °С) и $[(CH_3)_2N]_2B_4H_6$ (т. пл. 15 °С). Оба эти вещества были получены взаимодействием B_5H_9 с $(CH_3)_2NH$. В обычных условиях они устойчивы на воздухе и к действию воды. При нагревании B_5H_9 с избытком $(CH_3)_3N$ образуются две молекулы $(CH_3)_3NBH_3$, а остающийся B_3H_3 полимеризуется.

122) Нагревание H_3NBH_3 в запаянной трубке до 200 °С ведет к образованию *триборин-триимина* — $B_3N_3H_6$. Последний представляет собой бесцветное жидкое вещество (т. пл. —56, т. кип. +55 °С). Молекула $B_3N_3H_6$ имеет форму шестиугольника из поочередно расположенных радикалов BH и NH [$d(BN) = 1{,}44$, $d(BH) = 1{,}26$, $d(NH) = 1{,}05$ Å, $\angle NBN = 118°$, $\angle BNB = 121°$]. Для энергии связи B—N дается значение 106 *ккал/моль*. Интересно, что симметричная, казалось бы, молекула $B_3N_3H_6$ имеет дипольный момент $\mu = 0{,}50$ (в бензоле). Обусловлено это, вероятно, отклонением связей N—H от плоскости шестиугольника (или не плоской структурой последнего). Так как триборин-триимин (иначе, *боразол* или *боразин*) по строению и некоторым физическим свойствам похож на бензол, его иногда называют «неорганическим бензолом».

Следует отметить, что аналогия эта часто переоценивается. Так, в отличие от бензола боразол неустойчив по отношению к воздуху и медленно разлагается при хранении даже в его отсутствие. Также в отличие от бензола для $B_3N_3H_6$ характерны реакции присоединения (обычно — трех других молекул на молекулу боразола). Так присоединяются, например, HCl, HBr, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH. Боразол растворим в воде и гидролизуется ею (очень медленно на холоду и быстрее при нагревании)

с образованием H_2, $B(OH)_3$ и NH_4OH. В общем, разрыв его цикла осуществляется несравненно легче, чем у бензола. Например, такой разрыв легко происходит под действием щелочей.

Известно много производных боразола, в которых водородные атомы частично или полностью замещены на различные органические радикалы. Некоторые из соединений этого типа могут представлять интерес в качестве реактивных топлив. Было получено и тиоцианидное замещение — $B_3(NCS)_3N_3H_3$ (т. пл. 176 °С). По боразолу и его производным имеется обзорная статья *.

123) Галоиды замещают в боразоле только водород, стоящий при атомах бора, т. е. действием хлора можно получить лишь $B_3N_3H_3Cl_3$. Полный хлорный аналог боразола — $B_3N_3Cl_6$ (т. пл. 177 °С) удалось синтезировать по схеме: $3BCl_3 + 3NCl_3 = 6Cl_2 + B_3N_3Cl_6$. Реакция эта интересна как пример синтетического использования разноименной зарядности хлора ($\delta-$ в BCl_3 и $\delta+$ в NCl_3).

124) Интересен $B_3N_3H_{12}$, полученный взаимодействием $B_3N_3H_6 \cdot 3HCl$ с $NaBH_4$ (в диглиме), строение которого отвечает шестичленному циклу (образованному с участием донорно-акцепторных связей). Это бесцветное кристаллическое вещество устойчиво при обычной температуре, а при 150 °С медленно разлагается, не плавясь. В воде $B_3H_6N_3H_6$ нерастворим (и ею не смачивается), но хорошо растворяется в некоторых органических жидкостях (ацетоне, диглиме и др.) и жидком аммиаке.

Из продуктов термического разложения боразола при 300—500 °С был выделен ряд боразотных гидридов — $B_5N_5H_3$ (т. пл. 30 °С), $B_6N_6H_{10}$ (т. пл. 60 °С), $B_3N_5H_8$, $B_7N_7H_{10}$, $B_6N_8H_{12}$. Строение и свойства этих соединений пока не изучены.

125) Если в шестичленном цикле боразола места радикалов NH занимают атомы O или S, то получаются соединения типов $B_3R_3O_3$ («бороксолы») или $B_3R_3S_3$ («борсульфолы»), где R — одновалентный радикал. Вещества такого строения известны для многих различных R. Примерами их могут служить $B_3(OCH_3)_3O_3$ (т. пл. 10 °С) и $B_3(OCH_3)_3S_3$ (т. пл. 28 °С).

126) Простейшим представителем соединений этого типа (R=H) является «бороксин» — $H_3B_3O_3$, полученный взаимодействием водяного пара со смесью $B + B_2O_3$ при 1050 °С и последующим быстрым охлаждением газовой фазы до —85 °С. Его молекула представляет собой плоский шестиугольник с $d(BO) = 1{,}38$ и $d(BH) = 1{,}19$ А. Твердый бороксин распадается по схеме: $2H_3B_3O_3 = 2B_2O_3 + B_2H_6$. Взаимодействие его в парах с HCl ведет к последовательному образованию $H_2ClB_3O_3$, $HCl_2B_3O_3$ и, наконец, $B_3O_3Cl_3$ (доп. 44). Примером подобного бороксину плоского пятичленного цикла может служить полярная молекула $H_2B_2O_3$ ($\mu = 0{,}95$), в которой, помимо связей BH и BO, имеется прямая связь между двумя атомами кислорода [$d(OO) = 1{,}47$ А].

127) В результате вакуумной разгонки продуктов длительного действия тихого разряда на смесь паров B_5H_9 с ацетиленом был выделен ряд членов гомологического ряда $C_2B_nH_{n+2}$. Лучше других изучен первый из этих «карборанов» — $C_2B_3H_5$ (т. пл. —126, т. кип. —4 °С). Строение его молекулы отвечает тригональной бипирамиде с тремя радикалами BH в основании и двумя радикалами CH в вершинах. Следующий член — $C_2B_4H_6$ — имеет структуру тетрагональной бипирамиды и был получен в двух изомерных формах (с *транс-* и *цис*-положением групп CH). Из продуктов, образующихся при электрическом разряде в парах метилпентабората, выделен карборан состава CB_5H_7. Для него предложена структура октаэдра, одна из вершин которого занята атомом углерода. Известны и некоторые хлорзамещенные карбораны, например $C_2B_{10}Cl_{12}$ (т. пл. 448 °С). По поликарборанам имеется обзорная статья. **

128) Наиболее интересен полученный исходя из декабората карборан состава $C_2B_{10}H_{12}$ («карбен»), молекула которого имеет замкнутую структуру икосаэдра, образованного группами BH и CH. Он представляет собой кристаллическое вещество

---

* Михайлов Б. М., Успехи химии, 1960, № 8, 872.

** Коршак В. В., Саришвили И. Г., Жигач А. Ф., Соболевский М. В., Успехи химии, 1967, № 12, 2068.

(т. пл. 300 °С) с камфарным запахом. При нагревании до 475 °С барен изомеризуется в «необареи», для которого характерно уже не *орто-* (1,2), а *мета-* (1,7) положение обоих атомов углерода в икосаэдре (рис. XI-5) при идерных расстоиниях $d(BB) = d(BC) = 1{,}78$, $d(BH) = 1{,}21$, $d(CH) = 1{,}10$ А. Длительным его выдерживанием при 615 °С был получен и *пара*-изомер (1,12). Для дипольных моментов в бензоле даются значения $\mu = 4{,}53$ (*о-*), 2,85 (*м-*) и 0,00 (*п-*).

Барен растворим в обычных органических растворителях, очень устойчив по отношению к окислителям и не разрушается кислотами или щелочами. Реакции присоединении для него не характерны. Напротив, его атомы водорода довольно подвижны, причем в группах BH они сравнительно легко замещаются на галоид, а в группах CH — на металл (Li, Na). Относительная кислотность карборанов изменяется по ряду *о-* > *м-* > *п-*. Замещение хлором всех десяти водородов групп BH настолько усиливает положительный характер водородов групп CH, что $B_{10}Cl_{10}C_2H_2$ становится типичной двухосновной кислотой.

Исключительная устойчивость баренового ядра и способность связанных с ним атомов водорода к разнообразным реакциям замещении создают основу для развития обширной химии этого вещества, в известной мере аналогичной химии бензола.

129) Как видно из всего изложенного выше, химия бороводородов и их производных по своему характеру и богатству синтетических возможностей приближается к органической химия. Она очень интересна, но трудна экспериментально и во многом необычна, так как не укладывается в рамки установившейся валентно-структурной теории, которая позволяет охватить единой трактовкой химию не только всех остальных элементов, но и неводородных соединений самого бора.

Вряд ли это означает о б щ е е несовершенство наших современных теоретических представлений и необходимость их радикального изменения. Скорее можно думать, что причиной является недоучет каких-то особых обстоятельств, присущих электронодефицитным молекулам. Иначе говоря, речь, по-видимому, должна идти не о п е р е с т р о й к е всей установившейся системы представлений, а о некоторой п р и с т р о й к е к ней.

Положение аналогично сложившемуся в конце прошлого века, когда возник кризис классической теории валентности, вызванный накоплением экспериментальных данных по «соединениям высшего порядка» (комплексным). Как известно, кризис этот был ликвидирован не путем отказа от теории валентности, а путем ее дополнении координационной теорией (первоначально чисто формальной, так как физическая природа «побочных валентностей» была не ясна).

В данном случае классическая теория двухцентровых валентных связей дополняется представлением о возможности существования трех- и более-центровых связей. Применяется это представление только к тем частям структур электронодефицитных молекул (например, мостиковым связям B···H···B), которые не укладываются в рамки обычной теории валентности. Так как понятие многоцентровости связей вытекает из метода молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14), такой подход является по сути дела эклектическим. Отражает ли он физическую суть дела (или представляет собой лишь форму описания), пока не ясно.

Следует отметить, что п о л н ы й переход на метод молекулярных орбит вопроса не решает. Прежде всего метод МО ограничен по своим практическим возможностям (так как с увеличением атомности молекул построение системы их орбит быстро усложняется). Вместе с тем он дает трактовку молекулы в ц е л о м, тогда как для химии наиболее важны характеристики ее о т д е л ь н ы х атомных сочетаний (валентных связей).

130) Ниже сопоставлены средние длины и энергии связей бора:

Связь	B—B	B—H	B—O	B—S	B—N	B—C	B—F	B—Cl	B—Br	B—I
Длина, Å	1,72	1,20	1,36	1,81	1,42	1,56	1,30	1,73	1,87	2,10
Энергия, *ккал/моль*	79	91	123		106	89	154	106	90	68

Приведенные данные относятся к простым ковалентным связям при координационном числе 3 для бора. С переходом к координационному числу 4 длины возра-

стают (ср. X § 2 доп. 19), а энергии уменьшаются. Например, длина связи B—O становится равной 1,47 Å, а ее энергия — 96 *ккал/моль*. Подобным же образом средняя длина донорно-акцепторной связи N → B (образование которой вызывает повышение координационного числа бора от 3 до 4) равна 1,58 Å. Следует также отметить, что величина 106 *ккал/моль* для связи B—N относится к боразолу и его производным, тогда как из термических данных для $B[N(CH_3)_2]_3$ (т. пл. —16, т. кип. 152°C) энергия связи B—N [d(BN) = 1,43 Å] вычисляется равной 90 *ккал/моль*.

§ 2. Алюминий. По распространенности в природе алюминий занимает четвертое место (после O, H и Si), причем на его долю приходится около 5,5% общего числа атомов земной коры. В своей геохимической истории алюминий тесно связан с кислородом и кремнием. Главная его масса сосредоточена в *алюмосиликатах* (X § 4). Чрезвычайно распространенным продуктом разрушения образованных этими минералами горных пород является *глина*, основной состав которой (соответствующий каолину) отвечает формуле $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Из природных форм нахождения алюминия наибольшее технологическое значение имеет боксит ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) и криолит ($AlF_3 \cdot 3NaF$).[1–3]

Элементарный алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 («глинозема») в расплавленном криолите. Процесс ведут при температурах около 1000°C в специальных электрических печах, причем на аноде выделяется кислород, а на катоде — жидкий алюминий. Последний собирается на дне печи, откуда его периодически и выпускают.[4–7]

Алюминий представляет собой серебристо-белый, довольно твердый металл с плотностью 2,7 *г/см*^{3}, плавящийся при 660 и кипящий при 2520°C. Он характеризуется большой тягучестью и высокой электропроводностью, составляющей приблизительно 0,6 электропроводности меди. С этим связано его использование в производстве электрических проводов (которые при сечении, обеспечивающем равную электропроводность, вдвое легче медных).[8–13]

Значительно более обширно применение алюминия в виде различных *сплавов*, наряду с хорошими механическими качествами характеризующихся своей легкостью. Особенно важен так называемый дуралюмин (приблизительный состав: 94% Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si). Он ценен тем, что изделия из него при равной прочности почти в 3 раза легче стальных. Не говоря уже об авиационной промышленности, для которой легкость материала особенно важна, облегчение металлических конструкций имеет громадное значение для ряда областей техники. Это становится особенно наглядным, если принять во внимание, что, например, в груженом товарном вагоне около трети всей массы приходится на материалы, из которых изготовлен сам вагон, а в пассажирских вагонах на их собственную массу падает до 95% всей нагрузки. Очевидно, что даже частичная замена стали дуралюмином дает громадный технико-экономический эффект. В связи с этим, а также ввиду наличия в природе практически неисчерпаемых запасов алюминия, его иногда называют «металлом будущего». Возможность широкой частичной замены им основного металла современной техники — железа — ограничивается главным образом сравнительно высокой стоимостью алюминия.[14, 15]

На воздухе алюминий покрывается тончайшей, но очень плотной пленкой окисла, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. В связи с этим поверхность его обычно имеет не блестящий, а матовый вид. При накаливании мелко раздробленного алюминия он энергично сгорает на воздухе. Аналогично протекает и взаимодействие его с серой. С хлором и бромом соединение происходит уже при обычной темпера-

туре, с иодом — при нагревании. При очень высоких температурах алюминий непосредственно соединяется также с азотом и углеродом. Напротив, с водородом он не взаимодействует.

По отношению к воде алюминий практически вполне устойчив. Сильно разбавленные, а также очень крепкие HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий почти не действуют, тогда как при средних концентрациях этих кислот он постепенно растворяется. По отношению к CH_3COOH и H_3PO_4 алюминий устойчив. Чистый металл довольно устойчив также и по отношению к соляной кислоте, но обычный технический в ней растворяется (рис. XI-11). Алюминий легкорастворим в сильных щелочах (NaOH, KOH) по реакции, например:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 3H_2 + 2Na[Al(OH)_4]$$

Довольно энергично разъедается он также раствором NH_4OH. В ряду напряжений Al располагается между Mg и Zn. Во всех своих устойчивых соединениях он *трехвалентен*.[16–19]

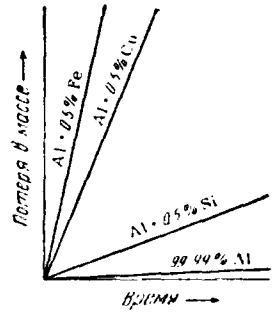


Рис. XI-11. Влияние примесей на скорость растворения алюминия в соляной кислоте.

Соединение алюминия с кислородом сопровождается громадным выделением тепла, значительно большим, чем в случае многих других металлов. Ввиду этого при накаливании смеси окисла такого металла с порошком алюминия происходит бурная реакция, ведущая к выделению из взятого окисла свободного металла. Метод восстановления при помощи Al (алюминотермия) часто применяется для получения некоторых элементов (Cr, Mn, V и др.) в свободном состоянии.[20–22]

Окись алюминия представляет собой белую очень тугоплавкую и нерастворимую в воде массу. Природная Al_2O_3 (минерал корунд), а также полученная искусственно и затем сильно прокаленная, отличается большой твердостью и нерастворимостью в кислотах. В растворимое состояние окись алюминия можно перевести сплавлением со щелочами или с $K_2S_2O_7$ по реакциям

$$Al_2O_3 + 2NaOH = H_2O\uparrow + 2NaAlO_2$$
$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Обычно загрязненный окисью железа природный корунд вследствие своей чрезвычайной твердости применяется для изготовления шлифовальных кругов, брусков и т. п. В мелко раздробленном виде он под названием наждака служит для очистки металлических поверхностей и изготовления наждачной бумаги. Для тех же целей часто пользуются окисью алюминия, получаемой сплавлением боксита (техническое название — алунд).[23–31]

Ввиду нерастворимости Al_2O_3 в воде отвечающая этому окислу *гидроокись* $[Al(OH)_3]$ может быть получена лишь косвенным путем (исходя из солей). Она представляет собой объемистый студенистый осадок белого цвета, практически нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах и сильных щелочах. Гидроокись алюминия имеет, следовательно, амфотерный характер. Однако и основные, и особенно кислотные, ее свойства выражены довольно слабо. В избытке NH_4OH гидроокись алюминия нерастворима.

При взаимодействии $Al(OH)_3$ с сильными щелочами образуются соответствующие *алюминаты*, например, по схеме:

$$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$$

Алюминаты наиболее активных одновалентных металлов в воде хорошо растворимы, но ввиду сильного гидролиза растворы их устойчивы лишь при наличии достаточного избытка щелочи. Алюминаты, производящиеся от более слабых оснований, гидролизованы в растворе практически нацело и поэтому могут быть получены только сухим путем (сплавлением Al_2O_3 с окислами соответствующих металлов). Большинство из них в воде нерастворимо.[32–45]

С кислотами $Al(OH)_3$ образует *соли*, содержащие в растворе бесцветные ионы $Al^{\cdots}$. Производные большинства сильных кислот хорошо растворимы в воде, но довольно значительно гидролизованы, и поэтому растворы их показывают кислую реакцию. Еще сильнее гидролизованы растворимые соли Al^{3+} и слабых кислот. Многие из них (например, Al_2S_3) полностью разлагаются водой.[46]

В ряду бесцветных галидов алюминия AlF_3 сильно отличается по свойствам от своих аналогов. Полученный сухим путем (например, накаливанием Al_2O_3 в парах HF) фтористый алюминий представляет собой тугоплавкий кристаллический порошок. В воде он практически нерастворим.

Соединения алюминия с хлором, бромом и иодом легкоплавки, весьма реакционноспособны и хорошо растворяются не только в воде, но и во многих органических жидкостях. Взаимодействие безводных галидов с водой сопровождается значительным выделением тепла. В растворе все они сильно гидролизованы. Будучи заметно летучими уже при обычных условиях, $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 дымят во влажном воздухе (вследствие гидролиза).

С галоидными солями ряда одновалентных металлов галиды алюминия образуют комплексные соединения, главным образом типов $M_3[AlF_6]$ и $M[AlГ_4]$ (где Г — Cl, Br или I). Склонность к реакциям присоединения вообще сильно выражена у рассматриваемых галидов. Именно с этим связано важнейшее техническое применение $AlCl_3$ — в качестве катализатора при переработке нефти и при органических синтезах.[47–61]

Сернокислый алюминий бесцветен и легкорастворим в воде. Из растворов он выделяется обычно в виде кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. С сульфатами ряда одновалентных металлов сернокислый алюминий образует бесцветные комплексные соли типа $M[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Будучи вполне устойчивы в твердом состоянии, эти соли (т. н. *квасцы*) в растворе сильно диссоциированы на отдельные составляющие их ионы. Помимо алюминия, комплексные сульфаты типа квасцов известны и для ряда других трехвалентных металлов (Cr, Fe, V и др.). В качестве одновалентных катионов (M) в их состав могут входить K^+, Na^+, NH_4^+ и некоторые другие.[62, 63]

Из остальных производных алюминия следует упомянуть его уксуснокислую соль $[Al(CH_3COO)_3]$, используемую при крашении тканей (в качестве протравы) и в медицине (примочки и компрессы). Соль эту обычно получают [из $Al(OH)_3$ и CH_3COOH] прямо в растворе, где она очень сильно гидролизована. Азотнокислый алюминий легкорастворим в воде. Фосфорнокислый алюминий нерастворим в воде (и уксусной кислоте), но растворим в сильных кислотах и щелочах.[64–91]

Дополнения

1) Первое выделение элементарного алюминия (по схеме $AlCl_3+3K=3KCl+Al$) относится к 1825 г., но более или менее чистый образец получен лишь в 1827 г., когда и были впервые описаны свойства этого элемента. Технически его получали

затем по реакции $NaAlCl_4 + 3Na = 4NaCl + Al$, и долгое время он ценился дороже золота. Природный алюминий состоит только из атомов ^{27}Al, т. е. является «чистым» элементом.

2) В основном состоянии атом алюминия имеет внешнюю электронную оболочку $3s^23p$ и одновалентен. Возбуждение его до трехвалентного состояния ($3s3p^2$) требует затраты 83 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизация атома алюминия равны 5,98; 18,82 и 28,44 *эв*. Его сродство к электрону оценивается в 12 *ккал/г-атом*.

3) Несмотря на наличие громадных количеств алюминия в почвах, растения, как правило, содержат мало этого элемента. Еще значительно меньше его содержание в животных организмах. У человека оно составляет лишь десятитысячные доли процента по массе. Биологическая роль алюминия не выяснена. Явно выраженной токсичностью соединения его не обладают.

4) Так как очистка алюминия от примесей трудна, необходимо, чтобы чисты были сами исходные материалы для его получения. Криолит обычно готовят искусственно путем совместного растворения $Al(OH)_3$ и соды в плавиковой кислоте (по реакции: $3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3 + 12HF = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 9H_2O$). Природные бокситы, в состав которых входит 50—60% Al_2O_3 и ряд примесей (SiO_2, Fe_2O_3 и др.), подвергают предварительной химической переработке с целью выделения из них достаточно чистой окиси алюминия (содержащей не более 0,2% SiO_2 и 0,04% Fe_2O_3). Методы такой переработки сильно зависят от состава исходного боксита и довольно сложны.

5) В расплаве криолита (т. пл. 1012 °С) имеет место главным образом равновесие по суммарной схеме $Na_3AlF_6 \rightleftarrows 3Na^+ + 2F^- + AlF_4^-$. Уже в гораздо меньшей степени протекает дальнейшая диссоциация тетрафторалюминат-иона: $AlF_4^- \rightleftarrows F^- + AlF_3 \rightleftarrows 2F^- + AlF_2^+ \rightleftarrows 3F^- + AlF^{2+} \rightleftarrows 4F^- + Al^{3+}$. Растворенный в криолите глинозем диссоциирует по схеме: $Al_2O_3 \rightleftarrows AlO^+ + AlO_2^-$. Так как между образующимися ионами возможны вторичные реакции (например, $F^- + AlO^+ \rightleftarrows FAlO$), ионно-молекулярный состав раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите весьма сложен. Наинизшая температура плавления (665 °С) достигается в рассматриваемой системе при следующем ее составе: 58% криолита, 37% AlF_3 и 5% Al_2O_3.

6) Схематически показанная на рис. XI-12 электрическая печь для выплавки алюминия состоит из железного ящика, внутренние стенки и дно которого выложены теплоизолирующим слоем из огнеупорных материалов и поверх него — толстой угольной обкладкой *К*, служащей при электролизе катодом. В качестве анода применяется массивный угольный электрод *А*. Процесс ведут при температуре около 960 °С, напряжении около 5 *в* и силе тока около 140 тыс. *а*. Выделяющийся кислород образует с углем анода CO и CO_2. Параллельно за счет незначительного выделения фтора получаются небольшие количества CF_4. Вследствие сгорания анода его приходится постепенно опускать вниз. Боковые стенки печи (и большая часть поверхности жидкости) покрыты твердой коркой электролита, препятствующей их разъеданию выделяющимися у анода газами и предохраняющей расплав от охлаждения. Во время работы печи в нее периодически добавляется Al_2O_3 (и немного криолита), а расплавленный металл удаляется.

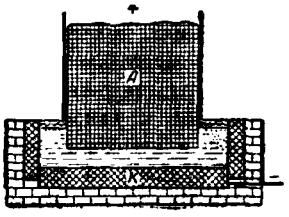


Рис. XI-12. Схема электрической печи для выплавки алюминия.

Выплавка алюминия весьма энергоемка: каждая тонна металла требует затраты около 16 тыс. *квт·ч* электроэнергии. Первичная его очистка осуществляется продувкой хлора. Продажный металл содержит обычно 99,7% алюминия. Наряду с другими примесями (главным образом Si и Fe) в нем имеются и следы галлия.

7) Очистка технического алюминия производится обычно при 710—740 °С электролизом в системе из трех жидких фаз: катодом служит чистый алюминий (плотность

2,35 *г/см*³), электролитом — обладающая плотностью 2,7 расплавленная смесь солей (60 — $BaCl_2$, 23 — AlF_3, 17% — NaF), а анодом — исходный алюминий, к которому для повышения плотности добавляется до 25% меди (что дает плотность 3,3 *г/см*³). При этом трехслойном электролизе металлы, располагающиеся в ряду напряжений правее алюминия (Cu, Ga и др.), в электролит не переходят, а располагающиеся левее — на катоде не выделяются. Таким путем алюминий доводится до чистоты более 99,99%, а дальнейшая его очистка может быть в случае надобности проведена, например, методом зонной плавки (X § 6 доп. 18).

8) Наложением 6 тыс. *ат* давления порошок алюминия может быть превращен в компактный металл. Сжимаемость его сравнительно невелика (при 100 тыс. *ат* объем равен 0,92 от первоначального), а электросопротивление с повышением давления несколько уменьшается (составляя при 50 тыс. *ат* около 0,8 от обычного). Плавление алюминия связано со снижением плотности от 2,55 до 2,38 *г/см*³. Теплота плавления равна 2,6 *ккал/г-атом*. При повышении давления температура плавления довольно быстро возрастает (примерно на 100 °С при 20 тыс. *ат*). Теплота его испарения равна 70, а теплота возгонки (при 25 °С) — 78 *ккал/г-атом*. В парах алюминий моноатомен.

9) Кроме отмеченных в основном тексте областей применения алюминия, он широко используется для выделки домашней посуды, изготовления труб для нефтепромышленности и дождевальных установок, сборных башен для хранения зерна, внешних обкладок электрических кабелей (вместо свинца) и т. д. Хотя алюминий примерно в 4 раза дороже железа, он начинает конкурировать с жестью в производстве консервных банок. Его высокая теплопроводность (почти в 3 раза превышающая теплопроводность железа) делает алюминий особенно пригодным для сооружения различных теплообменных установок. При 100—150 °С он настолько пластичен, что из него может быть получена фольга толщиной менее 0,01 *мм*. Подобная фольга применяется для изготовления электрических конденсаторов и для завертывания некоторых продуктов. Чистая алюминиевая поверхность отражает около 90% падающего на нее излучения (не только видимого, но также инфракрасного и ультрафиолетового). Поэтому нанесение на стекло алюминия (путем напыления в вакууме) позволяет получать высококачественные зеркала, очень равномерно отражающие лучи различных длин волн. Выдерживание тканей в высоком вакууме над жидким алюминием сопровождается их металлизацией (без потери проницаемости для воздуха). Помимо других применений, такие металлизированные ткани в сочетании с черными могут служить для регулирования температуры (II § 1 доп. 14). Например, двухслойный плащ из них, надетый металлической стороной наружу (в жару), будет предохранять тело от перегревания, а надетый наружу черной стороной (в холод) — способствовать сохранению телом тепла. Тонкий порошок алюминия служит для изготовления устойчивой к атмосферным воздействиям серебристой краски, а также в качестве добавки к некоторым реактивным топливам. Алюминиевым острием можно наносить четкие надписи на стекло (предварительно обезжиренное и слегка влажное).

10) Пайка алюминиевых изделий (после механической зачистки поверхности) может быть осуществлена при помощи сплава 60% Sn+40% Zn или 60% Zn+40% Cd. Хорошим флюсом служит при этом смесь из 8,6% NH_4BF_4, 5,0 — $Cd(BF_4)_2$ и 86,4 — триэтаноламина — $N(CH_2CH_2OH)_3$ (масло с т. кип. 278 °С при 150 *мм рт. ст.*). Рекомендуется также предварительная протирка спаиваемых мест насыщенным раствором $CuCl_2$, после чего пайка может проводиться обычным способом.

11) Добавкой к расплавленному алюминию подходящих вспенивающих веществ (например, MgH_2) и разливкой в формы образовавшейся пены может быть получен пеноалюминий («фомалюм»). Он представляет собой микропористый металл с плотностью 0,4 *г/см*³, хорошо поддающийся обработке резанием. Детали из него можно скреплять даже гвоздями.

12) Алюминий может быть использован для выпрямления переменного тока. Выпрямитель составляется из малого (по поверхности) алюминиевого и относительно большого свинцового (или железного) электродов, погруженных в раствор буры [или

10%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$]. Подобная система пропускает ток только в одном направлении — при котором Al является анодом — и выдерживает напряжение до 40 *в*. Для выпрямления тока более высокого напряжения алюминиевые выпрямители включаются последовательно (а для получения достаточной силы тока — параллельно).

13) Важной областью использования Al является т. н. алитирование — насыщение поверхности изделий из стали или чугуна металлическим алюминием для придания им жароупорности и предохранения от коррозии. Оно проводится обычно при 1000 °С в смеси, состоящей из порошкообразного алюминия (49), окиси алюминия (49) и хлористого аммония (2%). Алитированные изделия можно нагревать до 1000 °С, не опасаясь их окисления.

14) Помимо дуралюминия в технике используется и ряд других сплавов на основе Al. Из них следует отметить силумин (10—14% Si, 0,1 — Na), применяемый для изготовления различных машинных частей, и гидронали́й (3—12% Mg), устойчивый к действию морской воды. Обладающие очень высокой коррозионной стойкостью сплавы алюминия, содержащие одновременно Mg и Si, являются основным материалом для изготовления несущих винтов вертолетов.

15) Мировая добыча алюминия достигала в 1885 г. лишь 13 *т*, в 1900 г. — 7 тыс. *т*, в 1935 г. — 260 тыс. *т*, в 1950 г. — 1,3 млн. *т*, а в настоящее время его ежегодная выработка составляет около 8 млн. *т* (без СССР).

16) Образующаяся на поверхности алюминия в атмосферных условиях пленка окисла имеет обычно толщину менее 10^{-6} *см* (т. е. 100 Å), но очень прочно связана с металлом. Искусственно получаемые действием окислителей пленки значительно толще. Хорошая защитная пленка может быть получена, например, погружением алюминия в раствор, содержащий 20% Na_2SO_4 и 10% HNO_3. С помощью подходяще подобранных наполнителей таким пленкам можно придавать различную окраску.

17) Напротив, после контакта алюминия с раствором $HgCl_2$ пленка эта становится столь рыхлой, что уже не защищает металл от дальнейшего окисления. В результате он быстро обрастает «бородой» из водной окиси $(Al_2O_3 \cdot xH_2O)$ и постепенно окисляется нацело. Получающаяся водная окись, и сама по себе и после обезвоживания нагреванием, обладает высокой сорбционной активностью.

18) Данные основного текста о действии кислот на алюминий относятся к обычным условиям. При нагревании стойкость его значительно снижается. Особо следует отметить возможность заметной растворимости алюминия при кипячении его с разбавленными растворами некоторых органических кислот.

19) Легкость растворения алюминия в сильных щелочах обусловлена снятием с него защитной окисной пленки по схеме: $Al_2O_3 + 2OH' + 3H_2O = 2Al(OH)_4'$. Так как в ряду напряжений Al стоит значительно левее водорода, обнаженне чистой поверхности металла тотчас сопровождается реакциями по схемам: $2Al + 6H^{\cdot}$ (из воды) $= 2Al''' + 3H_2$ и $2Al''' + 8OH' = 2Al(OH)_4'$. Равновесие первой из них все время смещается вправо за счет второй. Аналогично протекает растворение в щелочах и других активных металлов, гидроокиси которых амфотерны (Sn, Zn и т. п.). Переходу $Al^{+3} + 3e = Al$ отвечают нормальные потенциалы —1,66 *в* (кислая среда) и —2,31 *в* (щелочная среда).

20) Теплота образования Al_2O_3 из элементов составляет 400 *ккал/моль*. Сжиганием порошка алюминия в токе кислорода может быть получено пламя с температурой до 3500 °С.

На этой основе был сконструирован «огненный нож», образуемый пламенем взвешенной в кислороде смеси алюминиевого порошка с железным, вылетающей (под давлением) из длинной стальной трубы. При помощи такого «ножа» удавалось, в частности, разрезать бетонные блоки толщиной более трех метров.

21) Лабораторное получение свободных элементов методом алюминотермии проводят обычно в шамотовом тигле, который ставят на слой песка (рис. XI-13). Внутрь тигля закладывается смесь тонких порошков металлического алюминия и соответствующего окисла (*А*), а над ней горка смеси $Al + BaO_2$ (*Б*), поджигаемая при помощи воткнутой в нее ленты металлического магния. Сверху все засыпается

порошкообразным CaF_2 (*В*), который в процессе реакции плавится и образует слой, изолирующий реакционную смесь от внешнего пространства.

22) Алюминотермией иногда пользуются также для сварки отдельных стальных частей, в частности стыков трамвайных рельсов. Применяемая смесь («термит») состоит обычно из тонких порошков алюминия и закись-окиси железа (Fe_3O_4). Поджигается она при помощи запала из смеси Al и BaO_2. Основная реакция идет по уравнению $8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe + 800$ *ккал*, причем развивается температура около 2500 °С. Помимо сварки, термит используется для переплавки стальных стружек (отходов металлообрабатывающей промышленности).

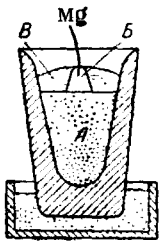


Рис. XI 13. Лабораторная установка для алюмотермии.

23) Чистая окись алюминия (т. пл. 2050, т. кип. 3500 °С) непосредственно используется в производстве зубных цементов. Так, порошок одного из видов высококачественного зубного цемента получают сплавлением при 700—800 °С и последующим измельчением тщательно приготовленной смеси следующего состава: 28,4% Al_2O_3, 20,9 — SiO_2, 19,7 — Na_2SiF_6, 19,0 — $CaSiF_6$, 3,9 — $CaCO_3$, 4,1 — H_3PO_4, 4,0 — H_3AsO_4. Жидкость для замешивания такого цемента представляет собой крепкий раствор $Al(H_2PO_4)_3$.

24) Изделия из плавленой окиси алюминия имеют плотность 4,0 *г/см*^{3}, обладают очень высокой механической прочностью и сохраняют ее до 1800 °С. Исключительно велика и их химическая стойкость. Вместе с тем они хорошо проводят тепло и переносят температурные колебания. Напылением расплавленной окиси алюминия может быть создано эффективное защитное покрытие на металлах.

25) Сплавлением равных по массе количеств Al_2O_3 и SiO_2 с последующим выдуванием из расплава было получено стекловолокно («файберфракс»), характеризующееся высокой термической стойкостью и большой устойчивостью к химическим воздействиям. Оно не изменяет своих свойств до 1250 °С, плавится лишь выше 1600 °С и особенно пригодно для изготовления теплоизоляционных материалов.

26) На основе корунда был сконструирован сверхпрочный искусственный камень — «микролит». Он состоит из очень мелких (порядка микронов) зерен корунда с небольшой добавкой связующего стеклообразного материала. Микролитовые резцы сохраняют свою чрезвычайную твердость до 1200 °С и допускают поэтому очень большую скорость металлообработки.

27) Прозрачные кристаллы корунда, красиво окрашенные незначительными примесями других веществ, известны в качестве драгоценных камней: красного рубина (окраска от примеси хрома), синего сапфира (следы Ti и Fe) и др. В настоящее время драгоценные камни на основе окиси алюминия (рубины, сапфиры и др.) делают искусственно путем сплавления и последующей кристаллизации Al_2O_3 в присутствии соответствующих примесей. Подобные искусственные камни по своим качествам лучше природных.

28) На кристалле рубина была впервые (1960 г.) реализована идея оптического квантового генератора (*«лазера»*) — устройства, создающего направленный пучок монохроматического (т. е. имеющего одну определенную длину волны) излучения в видимой области спектра или вблизи нее. Действие лазера (как и родственного ему «мазера», генерирующего аналогичный пучок коротких радиоволн) основано на выделении энергии за счет одновременно происходящего определенного снижения энергетического уровня множества одинаковых частиц.

Такими частицами в кристалле рубина являются примесные (порядка 0,05 вес.% Cr_2O_3) атомы трехвалентного хрома. При действии на них света с длинами волн 6100—3800 Å происходит возбуждение этих атомов от основного до высоких энергетических уровней (переход 1 → 3 на схеме рис. XI-14), с которых электроны тотчас же — за время порядка стомиллионных долей секунды — самопроизвольно переходят на промежуточный уровень 2. Важной особенностью последнего является то, что на нем электроны способны удерживаться уже сравнительно долго — в течение тысячных

долей секунды. Так как 10^{-6} *сек* $\ll 10^{-3}$ *сек*, накопление электронов на уровне 2 может оказаться очень значительным. Создающееся таким путем метастабильное состояние системы нарушается появлением введенного извне или возникшего в ней самой фотона с $\lambda = 6943$ А, который индуцирует рабочий переход накопленных на уровне 2 электронов, завершающийся за миллионные доли секунды.

Освещая специально подготовленный кристалл рубина достаточно мощными импульсами зеленого света, удается получить остро направленные пучки характерного для рубинового лазера красного света с длиной волны 6943 А. Схема устройства такого лазера показана на рис. XI-15 (*ИП* — источник питания, *С* — конденсатор,

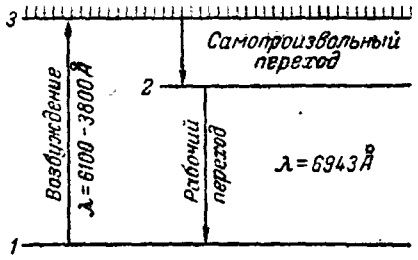


Рис. XI-14. Схема работы рубинового лазера.

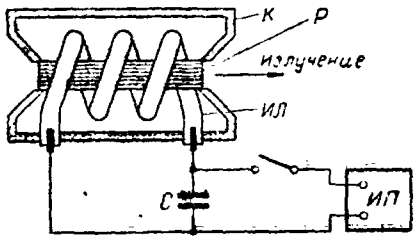


Рис. XI-15. Схема устройства простейшего рубинового лазера.

К — осветительный яожух, *ИЛ* — импульсная ксеноновая лампа с рабочим периодом в тысячные доли секунды, *Р* — выточенный из искусственного рубина цилиндр, передний торец которого слегка посеребрен, а задний покрыт плотным зеркальным слоем). Рубиновый цилиндр первого лазера имел диаметр 0,5 *см* и длину 4 *см*.

Квантовые генераторы импульсного (как первый рубиновый) или непрерывного действия могут быть построены на основе рабочего вещества не только твердого, но и жидкого или газообразного. Например, весьма эффективен лазер, работающий на смеси He + Ne и генерирующий красное излучение с $\lambda = 6328$ А. Им широко пользуются, в частности, для снятия спектров комбинационного рассеяния (III § 6 доп. 12).

29) Несколько особняком стоит углекислотный лазер, работающий на смеси CO_2 с N_2 и He. Генерируя отвечающее одному из атмосферных «окон» (рис. III-20) излучение с $\lambda = 10{,}6$ *мк*, он превосходит все другие лазеры по абсолютной выходной мощности в непрерывном режиме (60 *квт* и более). Сообщалось, что строятся лазеры мощностью 1 *Мвт*.

Что касается создаваемых лазерами импульсных мощностей (на ничтожные доли секунды), то они способны превышать миллионы *квт*. Важно, что эта энергия концентрируется не только во времени, но и в пространстве: плотность ее может достигать миллиардов *квт*/*см*^{2}, что уже сопоставимо с плотностями энергии, характерными для атомных ядер.

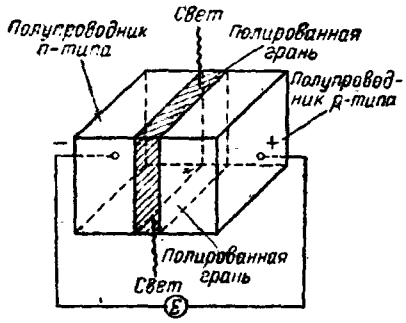


Рис. XI-16. Принципиальная схема лазера на полупроводниках.

30) Очень перспективны лазеры на полупроводниках (III § 8 доп. 9), так как они допускают непосредственное преобразование электрической энергии в световую и могут иметь очень высокий коэффициент полезного действия. Принципиальная схема такого лазера показана на рис. XI-16. Для возможности его работы важно, чтобы число электронов в зоне проводимости полупроводника *n*-типа и число дырок в валентной зоне полупроводника *p*-типа было достаточно велико (такие полупроводники называют «вырожденными»). Под действием постоянного тока высокого напряжения электроны и дырки движутся навстречу друг другу. Встречаясь в переходном слое (имеющем толщину порядка десятков микронов), они генерируют световые кванты.

31) Характеристики излучения отдельных квантовых генераторов весьма различны как по длинам генерируемых волн, так и по мощности лучевого пучка. Такой пучок может быть пригоден, например, и для глазных операций, и для прожигания отверстий в алмазах. Уже определилось множество областей возможного практического использования квантовых генераторов, и число их с каждым годом возрастает. В частности, монохроматический характер лазерного излучения при большой его мощности и уже частично освоенной методике плавного изменения λ открывает возможность избирательного стимулирования с помощью лазеров желаемых направлений химических процессов. По этому вопросу имеется обзорная статья.*

32) Изоэлектрическая точка гидроокиси алюминия лежит около pH = 9,5, а произведение растворимости колеблется в пределах от $6 \cdot 10^{-32}$ (для свежеосажденной) до $2 \cdot 10^{-34}$. Константа ее кислотной диссоциации (как одноосновной кислоты) равна $4 \cdot 10^{-13}$, а третья константа основной диссоциации (по схеме $AlOH'' \rightleftarrows Al''' + OH'$) составляет $1 \cdot 10^{-9}$.

33) Осаждение гидроокиси алюминия в процессе нейтрализации кислого раствора происходит около pH = 4,5. Характер осадка существенно зависит от условий его образования. Продукт осаждения из кислых растворов аммиаком на холоду аморфен и содержит много воды, а осажденный при нагревании (или достаточно долго стоявший под жидкостью) приблизительно отвечает составу $Al_2O_3 \cdot H_2O$ и при исследовании рентгеновскими лучами показывает наличие кристаллической структуры.

Микрокристаллическую структуру имеют и осадки состава $Al(OH)_3$, получаемые из щелочных растворов (например, путем насыщения их CO_2). При очень медленном выделении из щелочных растворов отдельные кристаллы $Al(OH)_2$ достигают иногда такой величины, что становятся различимы с помощью микроскопа. Кристаллические модификации гидроокиси алюминия в форме минералов *диаспора* ($HAlO_2$), *бемита* [AlO(OH)] и *гидраргиллита* [$Al(OH)_3$] составляют основу природных бокситов.

34) За исключением сред с pH > 13, где преобладают ионы AlO_2', щелочные растворы алюминатов содержат ионы $[Al(OH)_4]'$, $[Al(OH)_5]''$, $[Al(OH)_6]'''$ и различные полимерные анионы. При выделении из таких растворов некоторые алюминаты сохраняют состав гидроксосолей (примером может служить $Sr_3[Al(OH)_6]_2$), а другие подвергаются частичной дегидратации. Например, для кристаллического алюмината калия характерен состав $2KAlO_2 \cdot 3H_2O$, а не $K[Al(OH)_4]$ (т. е. $KAlO_2 \cdot 2H_2O$).

35) Получаемые сплавлением Al_2O_3 с окислами или карбонатами соответствующих металлов безводные алюминаты по своему составу производятся от $HAlO_2$. Их образование иногда сопровождается значительным выделением тепла (примером может служить реакция по уравнению: $Li_2O + Al_2O_3 = 2LiAlO_2 + 26$ *ккал*). Из относящихся сюда соединений следует специально отметить встречающуюся в природе *обычную шпинель* — $Mg(AlO_2)_2$ (т. пл. 2115 °C).

36) Рентгеноструктурное исследование ее кристалла показало, что элементарная ячейка шпинели слагается из 8 молекул, т. е. отвечает формуле $Mg_8Al_{16}O_{32}$. Атомы кислорода образуют плотную упаковку, в которой имеется 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот. Атомы алюминия располагаются в первых, атомы магния — во вторых. Определенные группировки AlO_6 выделить нельзя, так как каждый атом кислорода имеет на равных расстояниях [$d(AlO) = 2{,}02$ Å] контакт с тремя атомами алюминия. Напротив, определенные группировки MgO_4 могут быть выделены, так как расстояние от каждого из четырех атомов кислорода до данного атома магния [$d(MgO) = 1{,}75$ Å] меньше, чем до других. Поэтому с кристаллографической точки зрения формулу шпинели следовало бы писать $Al_2[MgO_4]$, тем более что характерная для нее структура аналогична структурам некоторых типичных солей, например $Ag_2[MoO_4]$.

Однако такая трактовка шпинели — как алюминиевой соли гипотетической магниевой кислоты H_6MgO_4 — явно не соответствует химической характеристике гидроокиси магния. Здесь проявляется различие классификационных подходов кристалло-

* Ямпольский Ю. П., Успехи химии, 1972, № 6, 1111.

графии и химии. Для первой определяющее значение имеет строение кристалла данного вещества, а с этой точки зрения $Al_2[MgO_4]$ и $Ag_2[MoO_4]$ однотипны друг другу и вместе с тем отличны от имеющих иные кристаллические структуры $Ca(AlO_2)_2$ или $NaAlO_2$. Напротив, для химии строение кристалла является частным, притом отнюдь не важнейшим свойством вещества, а потому и не может быть принято за основу химической систематики. С точки зрения последней, трехвалентный алюминий не одиотипен одновалентному серебру и двухвалентный магний — шестивалентному молибдену, а иная кристаллическая решетка $Mg(AlO_2)_2$ по сравнению с $Ca(AlO_2)_2$ или $NaAlO_2$ не может служить основанием для отнесения этих веществ к различным химическим классам.

37) Кроме $Mg(AlO_2)_2$ известен ряд других минералов группы *шпинелей*. Состав их может быть выражен общей формулой $M^{II}M^{III}_2O_4$, где M^{III} — Al, Fe, Cr, Mn, Co, а M^{II} — Mg, Fe, реже Zn, Mn и еще реже Ni, Co. К шпинелям относятся, например, минералы гаусманит $[Mn(MnO_2)_2]$ и хромит $[Fe(CrO_2)_2]$. По строению оба они «нормальны», т. е. подобны обычной шпинели (M^{III} в октаэдрических пустотах, M^{II} — в тетраэдрических). Некоторые другие шпинели, например $Mg(FeO_2)_2$, являются «обращенными» (половина атомов M^{III} в тетраэдрических пустотах, остальные и атомы M^{II} — в октаэдрических). Иногда наблюдаются и смешанные типы. В связи с этим минералы группы шпинелей часто трактуют как «двойные окислы».

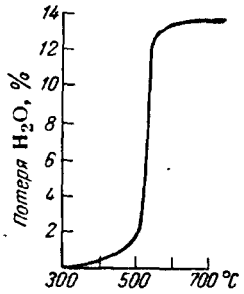


Рис. XI-17. Кривая обезвоживания каолина.

38) Несравненно больше, чем простые алюминаты, распространены в природе различные алюмосиликаты, составляющие основную массу земной коры. Образование алюмосиликатов при ее затвердевании протекало с поглощением тепла. В связи с этим выветривание их является процессом экзотермическим. Например, выветривание гранита сопровождается выделением 120 *ккал* на каждый килограмм минерала.

Главное направление химической стороны процесса выветривания горных пород заключается в выделении кремневых и алюмокремневых кислот угольной кислотой. Характер основных продуктов выветривания — SiO_2 и каолина — различен. В то время как SiO_2 представляет собой простейшее соединение кремния, каолин ввиду сложности его состава должен был бы рассматриваться скорее как промежуточное образование. Однако в главной своей массе он практически является конечным продуктом распада алюмосиликатов. Обусловлено это устойчивостью каолина по отношению к воде, воздуху, CO_2 и нагреванию. Так, содержащуюся в нем воду (точнее, ее элементы) каолин отщепляет только около 500 °С (рис. XI-17).

Тем не менее некоторая доля природного каолина все же подвергается дальнейшему разрушению. Однако оно обычно осуществляется лишь под воздействием живого вещества и, следовательно, представляет собой биохимический процесс. В результате его протекания кремний каолина переходит в $SiO_2 \cdot xH_2O$, а алюминий — в гидроокись или фосфат.

39) Чистый каолин представляет собой землистую белую массу нежную на ощупь. Обычные *глины* являются тесными смесями каолина с песком, известняком, окисью железа и т. д., а также с еще не успевшими выветриться частицами исходных минералов (полевых шпатов, слюд и др.). Глины с большим содержанием песка часто называют суглинками, а с большим содержанием $CaCO_3$ (и $MgCO_3$) — мергелями. Окраска глин весьма разнообразна. Чаще всего встречаются бурые (от окислов Fe) или серые (от примеси органических веществ). Некоторые их сорта, интенсивно окрашенные окислами Fe и Mn, используются в качестве минеральных красок (под техническими названиями: охра, умбра, сиенна и т. д.). Глины являются постоянной составной частью почв и часто образуют мощные пласты огромного протяжения.

40) Частицы каолина крайне мелки и имеют пластинчатое строение, благодаря чему могут очень плотно соприкасаться друг с другом. Этим обусловлено важнейшее свойство глины — ее водонепроницаемость. С этим же тесно связано другое весьма важное свойство глины — ее пластичность, т. е. способность легко принимать и затем сохранять заданные формы. Большое значение для пластичности глин имеет то обстоятельство, что поверхность частиц каолина гидрофильна. Благодаря этому при замешивании с водой отдельные агрегаты частиц окружаются прочно адсорбированными на них водными оболочками, облегчающими скольжение таких агрегатов друг около друга. На высокой адсорбционной активности некоторых глин основано их техническое использование для обесцвечивания различных масел. Некоторые глины обладают также высокой каталитической активностью.

41) При соприкосновении с водой агрегаты частиц каолина заряжаются отрицательно. Добавление небольших количеств щелочи вызывает сильное увеличение заряда за счет дополнительной адсорбции ионов OH'. В результате взаимного отталкивания частиц внутри агрегата последний распадается при этом на отдельные частицы, каждая из которых окружается собственной водной оболочкой. Процесс этот сопровождается дополнительным связыванием воды, и в присутствии небольших количеств щелочи глина заметно «высыхает». Так как, с другой стороны, частицы ее сильно отталкиваются друг от друга, такая глина теряет пластичность и может быть насыпана и формы, что иногда весьма важно. Сравнительно малая пластичность многих природных глин (в частности, самого каолина) обусловлена именно наличием в них небольших примесей щелочей. В подобных случаях пластичность может быть сильно повышена добавлением к глине небольших количеств какой-нибудь слабой кислоты, нейтрализующей избыточную щелочь. Добавление к глине сравнительно больших количеств щелочи вызывает, наоборот, разрядку отдельных частиц и агрегатов каолина и слипание их в еще более крупные агрегаты. Так как в сумме на образование водной оболочки крупных агрегатов расходуется гораздо меньше воды, чем в случае мелких (а тем более — отдельных частиц), глина при этом заметно разжижается. Добавка достаточного количества щелочи позволяет, следовательно, при замешивании глины обходиться значительно меньшим количеством воды, что иногда имеет большое значение.

42) Глина является основным сырьем *керамической* промышленности. Так называемая грубая керамика охватывает производства кирпича, различных огнеупорных (шамот и т. д.) и кислотоупорных (клинкер и т. д.) материалов и изделий из глины, глиняной посуды (гончарное производство), изразцов, черепицы и т. д., а тонкая керамика — производство фарфора, фаянса и изделий из них. С технологической точки зрения глины делятся на «жирные» и «тощие». Первые содержат сравнительно много каолина (и мало примесей). Они обычно обладают большой пластичностью и высокой огнеупорностью. Вторые, напротив, содержат много примесей. Как правило, они значительно менее пластичны и более легкоплавки.

Глины считаются огнеупорными, если они плавятся выше 1650 °С. Спекание начинается значительно ниже точки плавления (для чистого каолина — при 1400 °С, а для обычных глин — при более низких температурах). В результате полного спекания глиняной массы получается искусственный камень большой прочности, так называемый клинкер.

43) Упоминавшийся выше шамот является самым распространенным огнеупорным материалом. Шамотный кирпич идет на кладку печей, обмуровку паровых котлов и т. д. В состав шамотной массы обычно входит 50—65% SiO_2, 45—30 — Al_2O_3, 2 — CaO, 1,5 — MgO и 1,5 — Fe_2O_3.

44) Процесс керамического производства распадается обычно на следующие отдельные операции: 1) очистка глины (не всегда), 2) приготовление исходной смеси глины с песком, полевым шпатом и т. д. и замешивание ее с водой, 3) формовка полученного теста, 4) сушка сформованного изделия, 5) его обжиг и 6) покрытие глазурью (не всегда). Очистка глины от примесей производится только в тех случаях, когда требуется большая чистота исходного материала (например, при производстве

фарфора). Проводят ее обычно путем отмучивания разболтанной с водой сырой глины: более тяжелые частицы песка и т. п. быстро падают при этом на дно, а каолиновая взвесь переводится в отстойники, где и осаждается.

Состав исходной смеси сильно зависит от рода изделий. Кирпичная масса состоит обычно из смеси неочищенной тощей глины с большим количеством песка, фарфоровая или фаянсовая — из смеси каолина, кварца и полевого шпата и т. д. Формовка изделий проводится механически или же вручную на гончарных станках. Сушка сформованных изделий ведется или просто на воздухе, или в специальных сушилках. Температура обжига в зависимости от рода изделий обычно колеблется между 900 и 1400 °С.

В результате обжига получается твердый, но пористый предмет, который в случае надобности глазуруют. В состав глазури может входить ряд различных веществ: каолин, полевой шпат, кварц, борная кислота, окислы металлов (особенно Pb и Sn) и т. д. После нанесения на обожженный предмет слоя глазури его подвергают вторичному обжигу при 1000—1400 °С. При этом глазурь сплавляется и образует стекло, закрывающее поры.

Обжиг керамических изделий наиболее экономично проводится в так называемых туннельных печах (рис. XI-18). Такая печь представляет собой длинный (50—150 *м*)



Рис. XI-18. Схема туннельной печи.

узкий канал с нагревательным устройством в средней части. Через всю печь проходит рельсовый путь, по которому медленно движется состав из нагруженных обжигаемыми изделиями вагонеток (на рис. XI-18 слева направо). Необходимый для сгорания топлива воздух движется навстречу вагонеткам (на рис. XI-18 справа налево), охлаждая уже обожженные изделия и нагревая еще не поступившие в зону обжига. Благодаря этому достигается более полное использование тепла. Наряду с экономичностью в смысле расхода топлива туннельные печи характеризуются высокой производительностью, так как процесс обжига осуществляется в них непрерывно.

Керамическое производство является одним из самых старых в истории человечества. Кирпич вырабатывался в Египте еще за 6000 лет до нашей эры. Там же в глубокой древности существовало гончарное производство (рис. XI-19).



Рис. XI-19. Гончарное производство в древнем Египте (2000 лет до н. э.).

45) Сплавлением каолина с содой и серой (или Na_2SO_4 и углем) получают важную минеральную краску — ультрамарин. В зависимости от условий получения он может быть различных цветов. Наибольшее практическое применение находит синий ультрамарин, служащий для изготовления масляной краски, окраски бумаги и т. д. Ввиду того что его цвет хорошо нейтрализует желтые оттенки, обычный ультрамарин («синька») применяется для подсинивания белья, льна, крахмала и т. д. Состав его может быть приближенно выражен формулой $Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$. Окраска обусловлена свободной серой или какими-либо сернистыми соединениями (возможно — ионами S_2^-), коллоидально распределенными в сплаве. По отношению к воздуху, воде и мылу ультрамарин устойчив, но кислоты (даже слабые) разлагают его с выделением сероводорода, элементарной серы и кремниевой кислоты.

46) В водной среде ион Al^{3+} непосредственно окружен шестью молекулами воды. Такой гидратированный ион несколько диссоциирован по схеме: $[Al(OH_2)_6]^{\cdots} \rightleftarrows [Al(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$. Константа его диссоциации равна $1 \cdot 10^{-5}$, т. е. он является слабой кислотой (близкой по силе к уксусной). Октаэдрическое окружение Al^{3+} шестью молекулами воды сохраняется и в кристаллогидратах ряда солей алюминия.

47) Некоторые константы галидов алюминия сопоставлены ниже:

	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
Плотность, *г/см*^{3}	3,1	2,5	3,2	4,0
Теплота образования, *ккал/моль*	361	168	123	74
Температура плавления, °С	1040	193	98	188
Температура кипения, °С	1279	181	255	383

При нагревании $AlCl_3$ возгоняется, и его температура плавления может быть определена только под давлением. Критическая температура $AlCl_3$ равна 353 °С при критическом давлении 26 *ат*.

48) Интересным способом образования фтористого алюминия является нагревание Al_2O_3 до 450 °С в токе фтористого бора (реакция идет по уравнению: $Al_2O_3 + 3BF_3 = (OBF)_3\uparrow + 2AlF_3$). Безводный AlF_3 практически нерастворим не только в воде, но и в жидком фтористом водороде.

Образующийся при взаимодействии $Al(OH)_3$ и HF водный фтористый алюминий малорастворим в воде и довольно сильно гидролизован. Из его раствора в водной HF выделяется обычно кристаллогидрат $AlF_3 \cdot 3H_2O$.

49) Из продуктов присоединения к фтористому алюминию лучше других изучены его комплексные соли с фторидами одновалентных металлов типов $M[AlF_4]$, $M_2[AlF_5]$ и главным образом $M_3[AlF_6]$. К последнему из них относится, в частности, природный криолит — $Na_3[AlF_6]$. В виде кристаллогидратов $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$ и $H_3AlF_6 \cdot 3H_2O$ была выделена и отвечающая ему свободная гексафторалюминиевая кислота.

50) Ион $[AlF_4]^-$ представляет собой тетраэдр [$d(AlF) = 1{,}69$ Å], а ион $[AlF_6]^{3-}$ — октаэдр [$d(AlF) = 1{,}81$ Å]. Последовательная диссоциация иона $[AlF_6]'''$ в водном растворе характеризуется следующими константами (при 25 °С и $\mu = 0{,}5$):

AlF_6'''	AlF_5''	AlF_4'	AlF_3	AlF_2^+	$AlF^{\cdot\cdot}$
$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Полная константа диссоциации (константа нестойкости) этого иона равна их произведению, т. е. $1 \cdot 10^{-20}$.

51) Для хлористого алюминия (но не для его аналогов) характерен своеобразный ход изменения электропроводности с температурой. Как видно из рис. XI-20, по мере приближения к точке плавления электропроводность быстро возрастает, при переходе $AlCl_3$ из твердого в жидкое состояние падает почти до нуля, а затем вновь начинает повышаться. При кристаллизации расплавленного $AlCl_3$ наблюдается необыкновенно резкое уменьшение объема (почти вдвое) и довольно значительное выделение тепла (8,5 *ккал/моль*). И то и другое обусловлено переходом хлористого алюминия от молекулярной структуры (в жидком состоянии) к ионной (в твердом). Кристаллизация $AlBr_3$ и AlI_3 сопровождается сравнительно малым уменьшением объема (на 15%) и гораздо меньшим выделением тепла (2,7 и 4,0 *ккал/моль*).

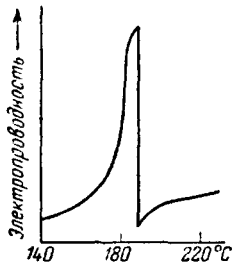


Рис. XI-20. Схема изменения электропроводности $AlCl_3$ с температурой.

52) Плотности паров $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 при сравнительно невысоких температурах более или менее точно отвечают удвоенным формулам — $Al_2Г_6$. При точках кипения диссоциированные части равны соответственно 0,02; 0,7 и 24%. Димеризация по схеме $2AlГ_3 \rightarrow Al_2Г_6$ сопровождается довольно значительным выделением тепла: 29,0 (Cl), 26,5 (Br), 22,5 *ккал* (I). Хлорид оказывается таким образом более склонным к димеризации, чем иодид. Полностью мономерным он становится лишь выше 800 °С. Молекула $AlCl_3$ плоская с $d(AlCl) = 2{,}06$ Å.

53) Для теплоты димеризации фтористого алюминия в парах при 1000 °С было найдено значение 49 *ккал/моль* Al_2F_6, т. е. еще большее, чем у хлорида. Однако давление пара в этих условиях очень мало (3 *мм рт. ст.*) и фторид алюминия димеризован лишь на 1—2%. Молекула AlF_3 имеет $d(AlF) = 1{,}63$ Å и $\angle FAlF = 120°$. Ее последовательная термическая диссоциация (ср. III § 5 доп. 12) требует следующих затрат энергии (*ккал/моль*): 156 ($AlF_3 \rightarrow AlF_2 + F$), 106 ($AlF_2 \rightarrow AlF + F$) и 159 ($AlF \rightarrow Al + F$).

54) Как показывает рис. XI-21, пространственная структура молекул $Al_2Г_6$ отвечает двум тетраэдрам с общим ребром. Каждый атом алюминия связан с четырьмя атомами галоида, а каждый из центральных атомов галоида — с обоими атомами алюминия. Из двух связей центрального галоида одна является донорно-акцепторной (IX § 2 доп. 2), причем алюминий функционирует в качестве акцептора. Обе связи неотличимы друг от друга. Структуры характеризуются следующими параметрами: $d(AlГ_{крайн}) = 2{,}04$ (Cl), 2,22 (Br), 2,53 Å (I); $\angle ГAlГ_{(внешн)} = 122°$ (Cl), 118° (Br), 112° (I); $d(AlГ_{средн}) = 2{,}24$ (Cl), 2,38 (Br), 2,58 Å (I); $\angle ГAlГ_{внутр} = 87°$ (Cl), 82° (Br), 102° (I). Для мономерной молекулы AlI_3 было найдено значение $d(AlI) = 2{,}44$ Å. Аналогичную галидам алюминия структуру имеет, по-видимому, Re_2Cl_6 (VII § 6 доп. 31).

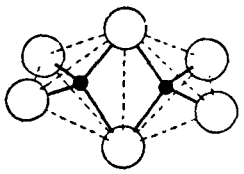


Рис. XI-21. Схема строения молекул $Al_2Г_6$.

55) Галиды алюминия (кроме AlF_3) растворимы почти во всех органических растворителях, причем определение их молекулярных весов в таких растворах дает различные результаты. Так, для $AlBr_3$ в эфире и пиридине найден был простой молекулярный вес, а в CS_2 — двойной. Обусловлено это различие тем, что пиридин и эфир значительно более полярны, чем CS_2.

56) Безводный хлористый алюминий обычно получают либо нагреванием металла в токе хлора или HCl, либо пропусканием хлора над нагретой до красного каления смесью Al_2O_3 и угля. Путем насыщения раствора Al в соляной кислоте хлористым водородом может быть выделен бесцветный, расплывающийся на воздухе кристаллогидрат $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ со строением, отвечающим формуле $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ [при $d(AlO) = 1{,}88$ Å]. Нагревание его ведет к отщеплению воды и HCl с образованием в остатке окиси алюминия.

Растворимость хлористого алюминия в воде весьма велика и мало меняется с температурой — от 44 *г* при 0 °С до 49 *г* $AlCl_3$ на 100 *г* H_2O при 100 °С. Определяемая обычными методами степень гидролиза этой соли достигает в 0,1 н. растворе 2%. На самом деле происходит, по-видимому, не только гидролиз, но и образование комплексных кислот типа $H[AlCl_3OH]$ и др.

57) С газообразным аммиаком безводный хлористый алюминий образует бесцветный порошкообразный комплекс $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, частично отщепляющий NH_3 лишь при 180 °С. Моноаммиакат $AlCl_3 \cdot NH_3$ плавится при 125 °С и перегоняется при 422 °С почти без разложения. Для силовой константы связи в нем дается значение $k = 2{,}2$. Помимо аммиака хлористый алюминий способен присоединять окислы азота, PH_3, SO_2, H_2S, HCN и некоторые другие неорганические молекулы, а также многие органические вещества. Простейшим примером последних может служить триметиламин, с которым были получены $(CH_3)_3NAlCl_3$ [$d(NAl) = 1{,}96$, $d(AlCl) = 2{,}12$ Å] и $2(CH_3)_3N \cdot AlCl_3$. Второй комплекс имеет строение тригональной бипирамиды с алюминием в центре (при необычном для него координационном числе 5). Водой все эти продукты присоединения легко разлагаются.

58) Примерами соединений типа $X \cdot AlCl_3$ могут служить $SeCl_4 \cdot AlCl_3$ (т. пл. 164 °С), $TeCl_4 \cdot AlCl_3$ (т. пл. 149), $NOCl \cdot AlCl_3$ (т. пл. 180), $PCl_5 \cdot AlCl_3$ (т. пл. 379), $POCl_3 \cdot AlCl_3$ (т. пл. 187). Для последнего из этих веществ было установлено строение $Cl_3POAlCl_3$ с донорно-акцепторной связью O→Al, а остальные представляют собой, по-видимому, производные тетраэдрического аниона $[AlCl_4]^-$. Известны также типичные соли этого аниона [$d(AlCl) = 2{,}13$ Å], например, с Na (т. пл. 154 °С), K (256), Cs (377), NH_4 (303),

а в виде комплекса с диоксаном была выделена отвечающая им свободная кислота ($HAlCl_4$). Из других ее производных следует прежде всего отметить соли общего типа $M(AlCl_4)_2$, полученные для ряда переходных металлов (от V до Ni) в их двухвалентном состоянии. Интересным соединением является бесцветный кристаллический $[Re(CO)_6]AlCl_4$, разлагающийся лишь выше 200 °C и хорошо растворимый в воде. Не менее интересно образующееся при 260 °C по схеме $BiCl_3 + 2Bi + 3AlCl_3 = 3BiAlCl_4$ производное формально одновалентного висмута. На самом деле оно тримерно и содержит в своей структуре правильные треугольники из атомов висмута [$d(BiBi) = 3{,}0$ Å], т. е. последний имеет степень окисления +1, но трехвалентен. Это коричневое вещество (т. пл. 253 °C) под действием воздуха темнеет, а водой диспутируется на $BiCl_3$ и Bi.

59) Продукты присоединения к $AlBr_3$ и AlI_3 изучены гораздо хуже, чем к $AlCl_3$. Однако многие из них, по-видимому, даже более устойчивы. Например, равное 10 *мм рт. ст.* давление PH_3 над комплексами $H_3PAlГ_3$ достигается соответственно при +10 °C (Cl), 85 (Br) или 93 (I). Из отдельных веществ следует отметить H_2SAlBr_3 (т. пл. 98 °C), для которого установлена структура несколько искаженного тетраэдра с атомом алюминия в центре [$d(AlBr) = 2{,}34$, $d(AlS) = 2{,}40$ Å]. Дипольный момент этого соединения очень велик ($\mu = 5{,}1$ в бензоле). Интересно, что в парах $AlBr_3$ соединяется с PBr_3 и $SbBr_3$, но не взаимодействует с $AsBr_3$. Для $Br_3SbAlBr_3$ была найдена этаноподобная структура с $d(BrSb) = 2{,}51$, $d(SbAl) = 2{,}52$, $d(AlBr) = 2{,}30$ Å, $\angle BrSbBr = 96°$, $\angle BrAlBr = 110°$. Примером производных AlI_3 может служить темно-коричневый $AlI_3 \cdot 2PI_3$ (т. пл. 130 °C), для которого вероятна структура тригональной бипирамиды (с координационным числом 5 у алюминия). Интересен бесцветный кристаллический $LiI \cdot Al_2I_6$ (т. пл. 220 °C), хорошо растворимый в бензоле. Изучение такого раствора показывает, что вещество это существует в виде мономера и не диссоциировано. Строение его пока не установлено. Возможно, что оно отвечает формуле $Li[I_3AlIAlI_3]$ с ионом I^- в качестве комплексообразователя.

60) Нагреванием $AlГ_3$ (где Г — Cl, Br, I) с избытком As_2O_3 или As_2S_3 в запаянной трубке (и последующей отгонкой $AsГ_3$) были получены соответственно о к с о г а л и д ы OAlГ или т и о г а л и д ы SAlГ алюминия. Они представляют собой бесцветные, очень гигроскопичные вещества, легко гидролизующиеся во влажном воздухе. Взаимодействие их с аммиаком ведет к образованию соответствующих а м и д н ы х производных — $OAlNH_2$ и $SAlNH_2$. Оксофторид OAlF образуется в газовой фазе при взаимодействии AlF_3 с Al_2O_3 около 2000 °C, но выделен не был.

61) В эфирной среде были получены а з и д алюминия — $Al(N_3)_3$, его ц и а н и д ы — $Al(CN)_3$ и $Li[Al(CN)_4]$ и комплексный р о д а н и д — $Li[Al(NCS)_4]$, а в ацетонитрильной среде — комплексный роданид $K_3[Al(NCS)_6]$. Все они представляют собой бесцветные вещества, разлагающиеся при хранении, гигроскопичные и легко гидролизующиеся во влажном воздухе.

62) Растворимость с у л ь ф а т а алюминия в воде составляет [*г* $Al_2(SO_4)_3$ на 100 *г* H_2O]:

Температура, °C	0	10	20	30	50	100
Растворимость	31,2	33,5	36,2	40,5	52,2	89,1

Сернокислый алюминий применяется, в частности, для очистки воды. При добавлении к последней $Al_2(SO_4)_3$ и небольшого количества извести первоначально получается коллоидный раствор $Al(OH)_3$, который затем коагулирует, давая объемистый студенистый осадок, захватывающий в процессе своего образования взвешенные в воде частицы и бактерии и увлекающий их затем на дно отстойника. Так как осветление воды идет при этом быстро, размеры отстойника могут быть небольшими, что практически весьма важно. При очистке жесткой воды добавление извести часто оказывается излишним. Термическое разложение безводного $Al_2(SO_4)_3$ начинается при 530 °C и заканчивается (образованием Al_2O_3) при 860 °C. Для константы диссоциации иона $AlSO_4^+$ дается $K = 2 \cdot 10^{-4}$.

63) К в а с ц ы растворимы обычно значительно хуже, чем отдельные составляющие их сульфаты. При повышении температуры растворимость в большинстве случаев

увеличивается очень сильно, как это видно, например, из приводимых ниже данных для калиево-алюминиевых квасцов (*г* $K[Al(SO_4)_2]$ на 100 *г* воды):

Температура, °С	0	15	30	60	100
Растворимость	3,0	5,0	8,4	24,8	154

В их 0,1 н. растворе pH = 3,2.

Калиево-алюминиевые квасцы $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ являются важнейшим представителем соединений этого типа. При крашении тканей они [и $Al_2(SO_4)_3$] используются в качестве протравы, в кожевенной промышленности для «белого» дубления кож, в бумажной — при проклеивании бумаги. Последняя операция особенно необходима для писчих сортов, так как на непроклеенной (например, фильтровальной или газетной) бумаге чернила расплываются. В медицине квасцы используются как наружное вяжущее средство (например, для остановки кровотечения при мелких порезах). При 93 °С они плавятся в своей кристаллизационной воде и затем легко обезвоживаются. «Жженые» (т. е. обезвоженные нагреванием) квасцы применяются иногда как средство от потения ног.

64) Ацетат алюминия был получен взаимодействием $AlCl_3$ с уксусным ангидридом $[(CH_3CO)_2O]$ при 180 °С. В индивидуальном состоянии соль эта может существовать лишь при полном отсутствии воды. Ее водный раствор не только сильно гидролизован и легко выделяет основные соли, но также обладает малой электропроводностью, что указывает на наличие комплексообразования. Несравненно отчетливее выражено такое комплексообразование у ацетилацетоната алюминия — $Al(C_5H_7O_2)_3$ (т. пл. 192, т. кип. 315 °С). Средняя энергия его алюминий-кислородной связи оценивается в 64 *ккал/моль*.

65) Для нитрата алюминия характерен кристаллогидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Его взаимодействием с N_2O_5 может быть получен аддукт $Al(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$, при последующей возгонке дающий безводный $Al(NO_3)_3$. От последнего производятся устойчивые лишь в отсутствие влаги комплексные соли типа $M[Al(NO_3)_4]$. Растворимость алюминитринитрата очень велика: от 56 *г* при 0 °С до 120 *г* $Al(NO_3)_3$ на 100 *г* H_2O при 80 °С. Еще более растворим его перхлорат — 120 *г* при 0° и 180 *г* $Al(ClO_4)_3$ на 100 *г* H_2O при 90 °С.

66) Нормальный фосфат алюминия ($AlPO_4$) интересен тем, что точно повторяет двуокись кремния по кристаллическим модификациям (X § 4 доп. 17). Обусловлено это одинаковостью сумм зарядов $Al^{+3}P^{+5}$ и $Si^{+4}Si^{+4}$ при близких радиусах всех трех элементов. Поэтому решетка $AlPO_4$ может рассматриваться, как решетка двуокиси кремния, в которой половина атомов Si^{+4} замещена на атомы Al^{+3}, а другая половина — на атомы P^{+5} [$d(AlO) = 1{,}74$, $d(PO) = 1{,}52$ Å]. Таким образом, кристаллографически однотипными оказываются вещества различных химических классов (окисел и соль). Как и в случае шпинелей (доп. 35), это показывает, что классификационные принципы одной науки не могут быть механически переносимы в другую.

Структурное различие между рассматриваемыми веществами проявляется при застывании расплавов. Если жидкая SiO_2 легко образует стекло, то получить в стеклообразном состоянии $AlPO_4$ не удается — при охлаждении ниже точки плавления (около 2000 °С) он тотчас же закристаллизовывается. Обусловлено это, по-видимому, ионным характером расплава $AlPO_4$.

67) Сульфид алюминия (Al_2S_3) может быть получен непосредственно из элементов. Реакция начинается при нагревании и сопровождается большим выделением тепла (173 *ккал/моль*). После очистки возгонкой Al_2S_3 представляет собой белые иглы (т. пл. 1120 °С). Расплавленный Al_2S_3 хорошо растворяет аморфную окись алюминия и при охлаждении вновь выделяет ее, но уже в виде кристаллов. При накаливании на воздухе Al_2S_3 сгорает до Al_2O_3 и SO_2. Водой он полностью разлагается на $Al(OH)_3$ и H_2S, что может быть использовано для получения чистого сероводорода.

68) Нагреванием Al_2S_3 с избытком $AlCl_3$ в запаянной трубке был получен тиохлорид алюминия — SAlCl. На воздухе это белое твердое вещество постепенно переходит в OAlCl. Известен и желтый селенид алюминия (Al_2Se_3), образующийся из

элементов со значительным выделением тепла (130 *ккал/моль*). Его взаимодействием с водой удобно пользоваться для получения селеноводорода. Теплота образования темно-коричиевого Al_2Te_3 неизвестна. Во влажном воздухе он выделяет теллуроводород.

69) С азотом порошкообразный алюминий соединяется выше 800 °С, причем реакция сопровождается довольно значительным выделением тепла (76 *ккал/моль* AlN). Нитрид алюминия представляет собой белый порошок, не изменяющийся при нагревании до 1800 °С, а выше этой температуры начинающий распадаться на элементы. Под давлением азота в 4 *ат* AlN плавится при 2200 °С. Получать его удобно нагреванием $(NH_4)_3AlF_6$ до 500 °С в токе аммиака. Химическая стойкость нитрида алюминия сильно зависит от компактности образца. В виде рыхлого порошка он медленно разлагается даже водой [по схеме $AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$]. Напротив, кристаллический AlN практически не поддается действию кипящих сильных кислот и лишь медленно разлагается горячими растворами щелочей. Кристаллы его обладают высокой твердостью и довольно хорошей теплопроводностью, а по электрическим свойствам приближаются к полупроводникам. Интересно, что нагревание алюминия выше 1750 °С в атмосфере N_2 с примесью CO приводит к образованию не белого, а голубого AlN. Присутствие следов кремния сообщает AlN способность к фосфоресценции. При нагревании смеси Li_3N и AlN образуется сероватый двойной нитрид Li_3AlN_2.

70) В техническом масштабе нитрид алюминия может быть получен накаливанием до 1700 °С смеси окиси алюминия и угля в атмосфере азота по реакции: $Al_2O_3 + 3C + N_2 + 168\ ккал = 3CO + 2AlN$. При пропускании над AlN перегретого водяного пара выделяется аммиак, а окись алюминия регенерируется. На этом был основан один из предложенных, но не привившихся в практике способов синтеза аммиака.

71) Интересным азотным производным алюминия является $Al\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ с тригональной группировкой AlN_3 при $d(AlN) = 1{,}78$ Å. Это бесцветное кристаллическое вещество способно возгоняться в вакууме и растворяется в неполярных органических растворителях. При его энергично протекающем гидролитическом взаимодействии с водой разрыв связей Al—N происходит раньше, чем связей N—Si.

72) Серый фосфид (AlP) может быть получен взаимодействием элементов около 500 °С. Образуется он с выделением тепла (29 *ккал/моль*) и сам по себе устойчив по крайней мере до 1000 °С, но во влажном воздухе медленно разлагается на $Al(OH)_3$ и PH_3. С этим связано его использование в зернохранилищах для обеззараживания зерна. Энергия диссоциации молекулы AlP оценивается в 51 *ккал/моль*, а ее потенциал ионизации равен 8,4 *в*. Фосфид алюминия обладает полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны 2,5 *эв*). Был получен и двойной фосфид состава Li_3AlP_2.

73) Полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны 2,1 *эв*) обладает арсенид алюминия — AlAs, теплота образования которого из элементов равна 28 *ккал/моль*. Его оранжевые кристаллы устойчивы в сухом воздухе, но водой постепенно разлагаются на $Al(OH)_3$ и AsH_3. Известен и двойной арсенид Li_3AlAs_2.

74) Практически важнее своих аналогов антимонид алюминия (AlSb), так как он является полупроводником, близким по характеристике к Si и Ge, но более дешевым. Для него характерна проводимость преимущественно *p*-типа с шириной запрещенной зоны 1,52 *эв*. Образование этого соединения из элементов протекает с выделением тепла (23 *ккал/моль*). В сухом воздухе AlSb (т. пл. 1070 °С) устойчив, но во влажном постепенно разрушается.

75) Желтый карбид алюминия (Al_4C_3) образуется при нагревании смеси окиси алюминия и угля приблизительно до 2000 °С. Реакция его образования из элементов протекает с выделением тепла (47 *ккал/моль*). Он растворим в жидком алюминии и может быть из него перекристаллизован. Выше 2000 °С карбид алюминия начинает испаряться с частичным разложением (общее давление достигает 1 *атм* при 2400 °С). Водой он разлагается по уравнению: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$. Нагреванием металлического алюминия в токе ацетилена до 500 °С может быть получен карбид (точнее, ацетилид) состава $Al_2(C_2)_3$. Водой он разлагается с выделением ацетилена.

76) Сплавлением Al_4C_3 с Al_2O_3 были получены оксокарбиды алюминия — Al_2OC (т. пл. 2200 °С) и Al_4O_4C (т. пл. 1890). Оба они постепенно разлагаются на воздухе.

77) Бориды алюминия имеют состав AlB_2 и AlB_{12}. Последний образуется в виде прозрачных, сильно преломляющих свет и очень твердых кристаллов при перекристаллизации бора из расплавленного алюминия. Он известен в двух формах, структуры которых пока точно не установлены. Оба борида водой не разлагаются и довольно устойчивы по отношению к кислотам.

78) Взаимодействием LiH с раствором $AlCl_3$ в тщательно обезвоженном эфире по реакции $4LiH + AlCl_3 = 3LiCl + LiAlH_4$ и последующим испарением жидкости (отфильтрованной от нерастворимых в эфире LiCl и LiH) может быть получен алюмогидрид (иначе — аланат) лития — $LiAlH_4$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое ниже 125 °С, но под действием воды бурно разлагающееся с выделением водорода. Алюмогидрид лития хорошо растворим в эфире (21,3 при 0 °С и 28,3 масс.% при 25 °С) и характеризуется еще более сильно выраженными восстановительными свойствами, чем соответствующий боргидрид (например, CO_2 восстанавливается им до CH_3OH). Оба обстоятельства дают возможность проводить при его помощи разнообразные реакции восстановления органических соединений. Взаимодействие $LiAlH_4$ с хлоридами $ЭCl_4$ (где Э — Si, Ge, Sn) является удобным методом получения SiH_4, GeH_4 и SnH_4.

79) Лежащий в основе аланатов тетраэдрический ион $[AlH_4]^-$ имеет $d(AlH) = 1{,}55$ Å. Отвечающие ему соли натрия и калия могут быть получены реакциями обменного разложения по схемам $NaH + LiAlH_4 = LiH + NaAlH_4$ и $KH + NaAlH_4 = NaH + KAlH_4$, а также прямым синтезом из элементов (в гептане при 150 °С под давлением водорода около 300 *атм*). По свойствам они похожи на $LiAlH_4$, но нерастворимы в эфире и более устойчивы. Так, $NaAlH_4$ плавится при 178 °С почти без разложения. Хорошим растворителем этих аланатов является тетрагидрофуран. В таком растворе они взаимодействуют с ацетиленом, образуя комплексные гидроацетилиды алюминия — $M[Al(CCH)_4]$.

80) Алюмогидридные производные известны и для некоторых уже рассмотренных металлов. Таковы $Mn(AlH_4)_2$, $Sn(AlH_4)_2$, $Sn(AlH_4)_4$, $Ti(AlH_4)_4$, $Nb(AlH_4)_5$. Все эти вещества более или менее устойчивы лишь при низких температурах.

81) Прямым синтезом из элементов был получен Na_3AlH_6 (т. пл. 260 °С), по строению кристаллов подобный криолиту. Этот гидридоалюминат отличается от $NaAlH_4$ нерастворимостью в тетрагидрофуране и более высокой термической устойчивостью. Известен и Li_3AlH_6 (т. разл. 210 °С).

82) Из $Na[AlH_4]$ и аммиака может быть получен амидный комплекс алюминия — $Na[Al(NH_2)_4]$. Он представляет собой белое твердое вещество, при нагревании выше 50 °С медленно распадающееся с отщеплением NH_3. Для лития аналогичным путем синтезированы комплексы общего типа $Li[Al(ЭH_2)_4]$, где Э — N, P, As. Интересно, что скорость взаимодействия с $LiAlH_4$ убывает по ряду $NH_3 > AsH_3 > PH_3$.

83) В эфирном растворе по схеме $3LiAlH_4 + AlCl_3 = 3LiCl + 4AlH_3$ образуется гидрид алюминия, постепенно выделяющийся в виде белой аморфной массы. Последняя представляет собой сильно полимеризованный продукт основного состава $(AlH_3)_x$, но содержит также связанный эфир, от которого не может быть полностью освобождена без потери части водорода. Строение кристаллического $(AlH_3)_n$ соответствует трехмерной сетке, образованной мостиковыми связями Al···H···Al с $d(AlH) = 1{,}72$ Å. Для энергии связи AlH в мономерной молекуле дается значение 79 *ккал/моль*. Выше 100 °С алюмотригидрид разлагается на элементы, а водой быстро гидролизуется. По нему имеется обзорная статья *.

84) Вероятно, эфирный раствор гидрида алюминия содержит этерат его мономера. Взаимодействием этого раствора с $(CH_3)_3N$ были получены кристаллические, возго-

* Семененко К. Н., Булычев Б. М., Шевлягина Е. А., Успехи химии, 1966, № 9, 1529.

няющиеся в вакууме без разложения соединения состава $(CH_3)_3NAlH_3$ (т. пл. 76 °С) и $AlH_3 \cdot 2(CH_3)_3N$ (т. пл. 95). Для первого из этих соединений известен гораздо менее устойчивый фосфорный аналог — $(CH_3)_3PAlH_3$. Структура второго слагается из образованного атомами водорода равностороннего треугольника с атомом алюминия в центре [κ(AlH) = 1,7], к которому донорно-акцепторными связями присоединены атомы азота двух молекул триметиламина. Таким образом, алюминий обладает в этом соединении координационным числом 5. Аналогичное строение имеют, вероятно, и такие продукты присоединения к галидам алюминия, как $2(CH_3)_2S \cdot AlBr_3$ (т. пл. 72 °С) или $2POCl_3 \cdot AlCl_3$ (т. пл. 164). По комплексным производным алюмотригидрида имеется обзорная статья *.

85) Аммиак действует на AlH_3 иначе, чем триметиламин. При —80 °С в тетрагидрофуране образуется белый объемистый осадок H_3NAlH_3, который уже около —30 °С с отщеплением водорода переходит в H_2NAlH_2, при комнатной температуре — в HNAlH и наконец около 150 °С — в AlN.

86) Взаимодействие AlH_3 в эфирной среде с галидами алюминия ведет к образованию смешанных гидрогалидов состава $AlH_2Г$ и $AlHГ_2$. В индивидуальном состоянии они существуют, вероятно, как димеры. Из производных хлора и брома были выделены $AlH_3 \cdot AlCl_3$ (т. е. $AlH_2Cl \cdot AlHCl_2$), $AlHBr_2$ и AlH_2Br, представляющие собой бесцветные жидкости. Два первых соединения под высоким вакуумом перегоняются без разложения, последнее выше 35 °С распадается на $AlHBr_2$ и AlH_3. Соответствующие иодиды — $AlHI_2$ (т. пл. 80 °С) и AlH_2I (т. пл. 35) при обычных условиях тверды. В отсутствие влаги эфирные растворы всех этих гидрогалидов алюминия устойчивы.

87) При взаимодействии гидрида алюминия с диборапом образуется $Al(BH_4)_3$ (§ 1 доп. 103). Боранат является самым летучим соединением алюминия — давление его пара равно 120 *мм рт. ст.* уже при 0 °С. Он может быть получен по схеме $3NaBH_4 + AlCl_3 = 3NaCl + Al(BH_4)_3$ и на воздухе самовоспламеняется. Боранат алюминия считается перспективным горючим реактивных топлив. Для него известны некоторые продукты присоединения, примером которых может служить кристаллический $(CH_3)_3NAl(BH_4)_3$ [d(NAl) = 2,01 Å].

88) Выше примерно 800 °С становится более или менее устойчивым *одновалентное* состояние алюминия. Отвечающие ему соединения частично образуются при высоких температурах по обратимым реакциям типа $AlГ_3 + 2Al \rightleftarrows 3AlГ$ или $Al_2Э_3 + 4Al \rightleftarrows 3Al_2Э$ (где Э — O, S, Se), но не способны к существованию при низких. Стандартная (отнесенная к 25 °С) теплота образования из элементов AlF равна 61, AlCl — 15 и AlBr — 1 *ккал/моль*. Для молекулы Al_2O даются структурные параметры d(AlO) = = 1,66 Å и $\angle$AlOAl = 145°. По производным одновалентного алюминия имеются обзорная статья ** и специальная монография ***.

89) Значительно лучше других соединений одновалентного алюминия изучен AlF, образование которого около 1000 °С описывается уравнением: AlF_3(т) + 2Al(ж) + + 54 *ккал* $\rightleftarrows$ 3AlF(г). Давление пара AlF составляет 5 *мм рт. ст.* при 1015 °С и 100 *мм рт. ст.* при 1075 °С, т. е. он значительно более летуч, чем AlF_3 (и тем более, чем Al). Молекула AlF характеризуется ядерным расстоянием 1,65 Å и небольшой полярностью (μ = 1,5). Ее энергия диссоциации на атомы равна 159 *ккал/моль*.

90) Смещение приведенного выше равновесия при изменении температуры может быть использовано для очистки алюминия: высокотемпературное взаимодействие AlF_3 с исходным металлом дает AlF, который в холодной зоне распадается, выделяя более чистый металл. Процесс этот является типичной транспортной реакцией (IX § 1 доп. 43). Несколькими его повторениями удавалось получать алюминий с чистотой в семь девяток (II § 6 доп. 10). Контроль чистоты осуществляется определением элек-

---

* Алпатова Н. М., Дымова Т. Н., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Успехи химии, 1968, № 2, 216.

** Мак-Гир Дж. П., Успехи химии, 1953, № 4, 499.

*** Беляев А. И., Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. М., Металлургиздат, 1969, 142 с.

трического сопротивления образца (при температуре жидкого гелия), линейно зависящего от содержания примесей.

91) Алюминий со степенью окисления ноль представлен дипиридильным производным — $Al(Dipy)_3$. В форме комплекса с дигидропиридином — $Li[Al(C_5H_7N)_4]$ известен и алюминий со степенью окисления —1.

§ 3. Физико-химический анализ. Несмотря на то что методы обычного химического анализа позволяют устанавливать состав самых сложных соединений, в некоторых случаях они все же оказываются недостаточными. Обусловлено это тем, что для установления состава путем химического анализа необходимо прежде всего выделить изучаемое вещество в индивидуальном состоянии. Если такое выделение почему-либо невозможно, то неприменимыми становятся и методы химического анализа.

Большую помощь могут в подобных случаях оказать физические методы исследования. На это указывал еще М. В. Ломоносов: «легче распознать скрытую природу тел, если соединить физические истины с химическими», — писал он в 1749 г. Тщательно изучая ход изменения физических свойств той или иной системы по мере изменения ее состава или внешних условий, часто удается не только обнаруживать само наличие в ней химических превращений, но и следить за протеканием последних, а также получать определенные указания относительно их характера и состава образующихся продуктов. Обнаружение и изучение происходящих в системе химических изменений путем исследования ее физических свойств и составляет предмет *физико-химического анализа*. Его обобщенная трактовка, как самостоятельной научной дисциплины, была дана Н. С. Курнаковым (1913 г.).[1]

Рассмотрим, например, какие сведения могут быть иногда получены при изучении скорости охлаждения. Для ее определения предварительно нагретому веществу дают охлаждаться, через определенные промежутки времени отмечая его температуру. Результаты наносят на диаграмму, в которой по оси абсцисс откладывается время, а по оси ординат — температура вещества. Получаемые таким путем *кривые охлаждения* и служат основанием для дальнейших выводов.

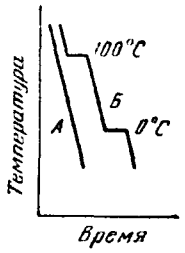


Рис. XI-22. Схема кривых охлаждения.

Если при охлаждении системы в ней не происходит внутренних изменений, сопровождающихся выделением тепла, то понижение ее температуры идет непрерывно (что на схеме рис. XI-22 отвечает линии *А*). Напротив, если такие изменения происходят, наблюдается временная задержка охлаждения системы. Пусть, например, охлаждается водяной пар, нагретый первоначально под атмосферным давлением до 150 °С (рис. XI-22, *Б*). Сначала его охлаждение идет непрерывно, но при 100 °С пар начинает сгущаться в жидкую воду, что сопровождается выделением тепла — на кривой охлаждения появляется остановка и некоторое время (пока продолжается образование воды) температура не изменяется, т. е. кривая идет параллельно оси абсцисс. Дальше, от 100 °С до нуля, происходит постепенное охлаждение жидкой воды и кривая вновь непрерывно понижается. Но при 0 °С вода начинает замерзать, что опять-таки сопровождается выделением тепла. На кривой охлаждения это отмечается новой остановкой, т. е. участком, параллельным оси абсцисс, в течение времени, необходимого для замерзания всей имеющейся воды. Охлаждение льда идет опять непрерывно.

Если изучение кривой охлаждения воды ничего принципиально нового не дает, то иногда дело обстоит иначе. Например, первая остановка на кривой охлаждения жидкого железа (схема рис. XI-23) отвечает его переходу при 1536 °С в твердое состояние, наличие же на кривой еще трех остановок указывает на какие-то процессы, протекающие в твердом железе. Такими процессами могут быть только переходы одной аллотропической формы в другую. Кривая охлаждения позволяет, следовательно, сделать вывод о существовании четырех аллотропических модификаций железа — α, β, γ и δ. Одновременно она точно определяет области их устойчивости. Как показывают более детальные исследования, все четыре модификации действительно существуют и различаются по некоторым свойствам. Очевидно, что обнаружение их при помощи обычного химического анализа вообще невозможно.[2]

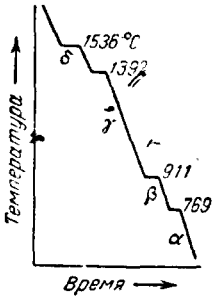


Рис. XI-23. Кривая охлаждения железа.

Очень часто методы физико-химического анализа применяются для изучения систем, образованных двумя веществами. Общий прием, которым при этом пользуются, состоит в количественном определении того или иного свойства (или ряда свойств) системы в зависимости от ее состава. Результатом исследования является построение диаграммы *состав — свойство* (по оси абсцисс состав, по оси ординат — свойство). Определяемое в том или ином случае свойство зависит от задач исследования и характера самой системы. Таким свойством может быть давление пара, температура плавления, электропроводность, вязкость, твердость и т. д. Пример подобной диаграммы показан на рис. XI-24, из которого видно, что характер изменения свойства в зависимости от состава может быть довольно сложным. Наиболее практически важны диаграммы: состав — давление пара и состав — температура плавления.[3]

Среди вопросов, решаемых с помощью диаграмм *состав — давление пара* (при данной температуре), особенно интересны относящиеся к взаимодействию между твердым и газообразным веществами. Важнейшие из возможных при этом случаев схематически сопоставлены ниже (плюс означает наличие взаимодействия, минус — его отсутствие).

Случай	I	II	III	IV
Адсорбция газа (и его растворение в твердом теле)	—	+	—	+
Образование химического соединения	—	—	+	+

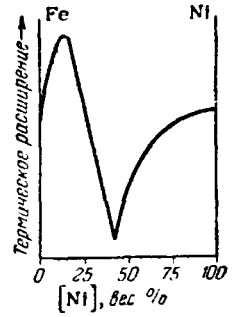


Рис. XI-24. Термическое расширение сплавов Fe—Ni.

Какой из них имеет место в той или иной заданной системе, решается на основании изучения ее диаграммы.

Очевидно, что в *первом* случае, когда нет ни заметной адсорбции, ни образования химического соединения, состав твердой фазы при любом давлении газа остается постоянным и отвечает составу исходного вещества (*1*, рис. XI-25). Во *втором* случае, когда происходит только адсорбция газа, состав твердой фазы при изменении давления меняется непрерывно (*2*). В *третьем* случае, когда твердое вещество практически не адсорбирует газ, но при известном давлении образует с ним химическое соединение, кривая (*3*) при этом давлении претерпевает излом и идет дальше параллельно оси абсцисс (т. е. давление остается постоян-

ным) до тех пор, пока вся твердая фаза не превратится в образующееся соединение. Наконец, в *четвертом* случае, при адсорбции до известного давления и образовании химического соединения после его достижения, кривая (*4*) представляет собой комбинацию двух предыдущих.

Диаграммы состав — давление пара могут дать важные указания по вопросам об образовании комплексных соединений, их составе и устойчивости. Это относится и к кристаллогидратам. Например, рис. XI-26 показывает, что сернокислая медь образует только три кристаллогидрата — с 1, 3 и 5 молекулами воды.

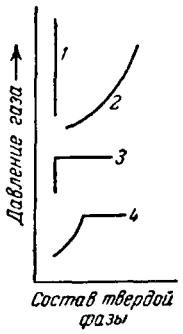


Рис. XI-25. Схема кривых давления для систем Г + Т.

Диссоциации каждого из них отвечает (при данной температуре) определенное давление водяного пара (в *мм рт. ст.*):

	25 °С	50 °С
а) $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$ (пар)	7,8	45
б) $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$ (пар)	5,3	31
в) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$ (пар)	0,02	0,2

Поэтому при обезвоживании кристаллогидратов (например, выдерживанием в вакууме над серной кислотой) давление водяного пара изменяется не непрерывно, а скачками. Так, если вести обезвоживание $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 50 °С, то давление остается равным 45 *мм рт. ст.* до тех пор, пока имеется хоть сколько-нибудь неразложившегося пятиводного гидрата, после чего сразу падает до 31 *мм рт. ст.* и т. д. (рис. XI-26).

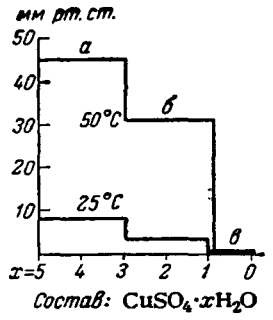


Рис. XI-26. Кристаллогидраты $CuSO_4$.

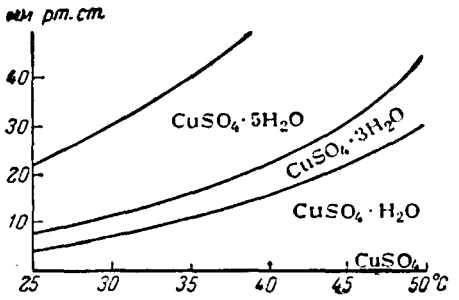


Рис. XI-27. Области устойчивости гидратных форм $CuSO_4$.

Поэтому же при стоянии на воздухе теряют кристаллизационную воду — «выветриваются» — только те кристаллогидраты, над которыми давление водяного пара больше, чем его парциальное давление в воздухе. Например, если оно при 25 °С составляет 12 *мм рт. ст.*, то $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в соприкосновении с таким воздухом не теряет кристаллизационную воду, тогда как $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (давление водяного пара 19 *мм рт. ст.*) постепенно выветривается.

Области устойчивости отдельных гидратных форм $CuSO_4$ показаны на рис. XI-27. Верхняя кривая последнего отвечает давлению водяного пара над насыщенным раствором сериокислой меди. При условиях области, лежащей выше этой кривой, кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ будет расплываться. Иногда наблюдающееся «отмокание» на воз-

духе плохо очищенной поваренной соли происходит из-за наличия в ней примеси легко расплывающегося хлористого магния.

Особенно часто пользуются диаграммами *состав — температура плавления*. Посвященный их изучению отдел физико-химического анализа часто называют *термическим* анализом, а сами подобные диаграммы носят название *диаграмм плавкости.*

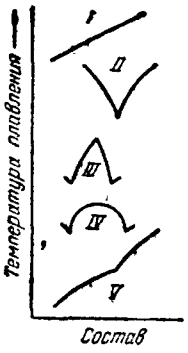


Рис. XI-28. Типичные формы кривых на диаграммах плавкости.

Наиболее типичные формы кривых плавкости для бинарных систем (т. е. систем из двух веществ) показаны на рис. XI-28. Кривая *1* отвечает тому довольно редкому случаю, когда температура плавления смеси двух веществ при любом ее составе лежит между их собственными точками плавления. Пример такой диаграммы показан на рис. XI-29. Напротив, кривая *2* соответствует наиболее общему случаю, когда температура плавления каждого из двух веществ понижается от прибавления другого. Та точка на диаграмме, при которой в подобной системе достигается наинизшая температура плавления, называется эвтектической. Такую диаграмму дает, например, система Cd—Bi (рис. XI-30).

Для более детального ознакомления со значением отдельных кривых и областей диаграмм плавкости рассмотрим рис. XI-30 несколько подробнее. Если охлаждать, например, жидкий сплав, содержащий 40% Bi, то при 225 °C из него начнут выделяться кристаллы кадмия, вследствие чего состав обогащающейся висмутом жидкости будет при дальнейшем охлаждении изменяться в соответствии с нижней частью кривой *AB*. Подобным же образом при

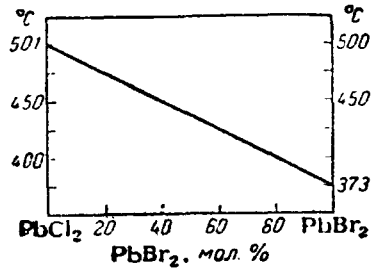


Рис. XI-29. Диаграмма плавкости системы $PbCl_2$—$PbBr_2$.

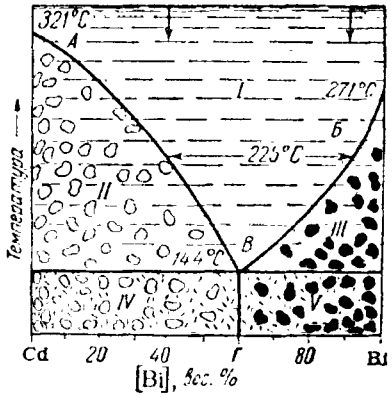


Рис. XI-30. Диаграмма плавкости системы Cd—Bi.

охлаждении до 225 °C сплава с содержанием 90% Bi из него начнут выделяться кристаллы висмута и состав жидкости будет в дальнейшем изменяться по нижней части кривой *БВ*. Следовательно, кривая *AB* отвечает равновесию между жидким сплавом и кадмием, а кривая *БВ*— жидким сплавом и висмутом. По достижении температуры эвтектической точки *B* (144 °C) состоящая приблизительно из 40% Cd и 60% Bi жидкость затвердевает целиком, образуя смесь мелких кристаллов Cd и Bi — так называемую *эвтектику*. Ниже 144 °C сплав Bi и Cd ни при каком их соотношении в жидком виде существовать не может.

Если охлаждению ниже 144°С подвергалась смесь, содержащая 40% Cd и 60% Bi (линия *ВГ*), то состав образующейся твердой фазы такой же, как и у жидкого сплава, т. е. она представляет собой чистую эвтектику. При других соотношениях металлов к эвтектике будут примешаны более крупные кристаллы Cd или Bi. Отсюда ясны значения областей, помеченных на диаграмме римскими цифрами. Как схематически показаио на самом рис. XI-30, область *I* отвечает условиям устойчивости жидкого сплава, *II* — смеси последнего и кристаллов кадмия, *III* — жидкого сплава и кристаллов висмута, *IV* — эвтектики и кристаллов Cd и наконец *V* — эвтектики и кристаллов Bi.[4]

При изучении металлов и сплавов часто пользуются наблюдением их образцов под микроскопом. Для таких исследований, составляющих

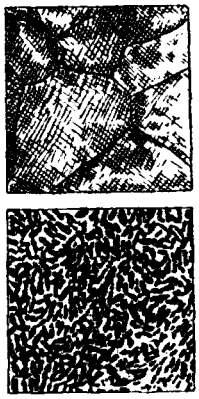


Рис. XI-31. Вид шлифов индивидуального металла и эвтектики.

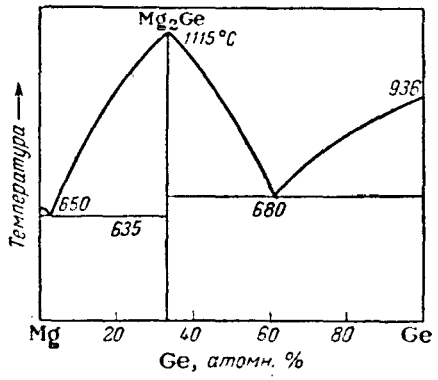


Рис. XI-32. Диаграмма плавкости системы Mg—Ge.

предмет *металлографии*, поверхность образца предварительно подвергают соответствующей обработке: шлифовке, полировке, протравливанию кислотами и т. д. Наблюдаемые под микроскопом картины, вообще говоря, весьма различны (рис. XI-31). Для индивидуальных металлов характерна поверхность шлифа, состоящая из собрания «кристаллитов», т. е. сравнительно крупных неправильно разросшихся кристаллов. Существование между ними видимых на шлифе границ обусловлено разной ориентировкой самих кристаллитов и выделением при кристаллизации металла части имеющихся в нем примесей. Совершенно другой характер имеет поверхность шлифа эвтектики: последняя состоит из смеси чрезвычайно мелких кристалликов обоих компонентов (т. е. образующих систему веществ). При затвердевании двойных сплавов промежуточного состава на шлифе видны одновременно и эвтектика и кристаллиты одного из компонентов, что соответствует, в частности, областям IV и V рис. XI-30.[5]

Если в результате взаимодействия каких-либо двух веществ образуется *химическое соединение*, то при отвечающем ему составе на кривой плавкости наблюдается максимум. В тех случаях, когда образующееся соединение плавится конгруэнтно, т. е. не диссоциирует на свои составные части (по схеме АБ $\rightleftarrows$ А + Б), максимум этот получается резким (*3*, рис. XI-28). При инконгруэнтном плавлении, т. е. наличии такой диссоциации он сглаживается (*4*) и тем более, чем сильнее диссоциировано рассматриваемое соединение. Пример системы с резким максимумом (отвечающим соединению Mg_2Ge) приведен на

рис. XI-32. Рис. XI-33 показывает, что в системе Cu — Mg образуются два соединения — Cu_2Mg и $CuMg_2$, причем второе из них менее устойчиво. Полная диаграмма плавкости этой системы представляет собой как бы комбинацию трех отдельных: Cu — Cu_2Mg, затем Cu_2Mg — $CuMg_2$ и наконец $CuMg_2$ — Mg.

При образовании неустойчивого химического соединения, полностью распадающегося еще до достижения своей истинной температуры плавления, кривая плавкости претерпевает *излом* (*5*, рис. XI-28). Точке излома отвечает температура распада соединения, а состав его может быть намечен, если продолжить нижнюю ветвь кривой до ее максимума.

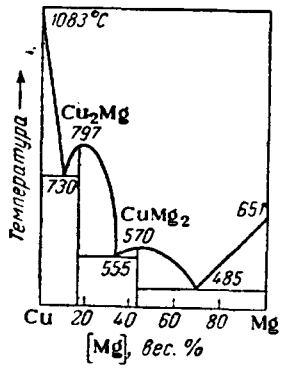


Рис. XI-33. Диаграмма плавкости системы Cu—Mg.

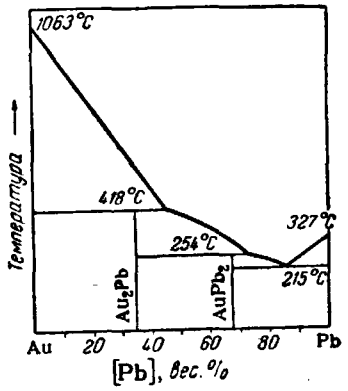


Рис. XI-34. Диаграмма плавкости системы Au—Pb.

Например, характер кривых в системе Au — Pb (рис. XI-34) указывает на образование двух неустойчивых соединений, отвечающих простейшим формулам Au_2Pb и $AuPb_2$. Как видно из всего изложенного выше, диаграммы плавкости позволяют не только обнаруживать существование тех или иных соединений между исходными веществами, но и делать определенные выводы об их устойчивости. [6, 7]

История физико-химического анализа дает особенно наглядное подтверждение правильности того общего положения, что основным стимулом развития науки являются непосредственные запросы практики. Само зарождение его важнейшей современной методики — термического анализа — произошло под влиянием настоятельных потребностей металлургии. В дальнейшем методики физико-химического анализа стали применяться для разрешения ряда проблем различных отраслей промышленности, а их практические запросы побуждали исследователей не только к совершенствованию экспериментальных методов, но и к углубленной разработке теоретических представлений.

Дополнения

1) Насколько известно в настоящее время, впервые применил методику физико-химического анализа Архимед (287—212 гг. до н. э.), установивший отсутствие примеси серебра в золотой короне при помощи определении плотности ее металла. Возможно, однако, что этим приемом пользовались и раньше, так как весы были известны по крайней мере за 2650 лет до н. э. (по данным раскопок в Вавилоне), а казначейство древнего Египта систематически занималось фальсификацией монет. Особенно большого размера (из-за феодальной раздробленности Европы) достигла такая фальсификация в средние века. Контроль качества монет при помощи определения их плотности

подробно разработан в книге арабского ученого Ал-Кази «Весы мудрости» (1121 г.). О точности его методики свидетельствует тот факт, что приводимые им значении плотиости металлов почти не отличаются от современных.

2) Переход одной модификации вещества в другую (ромбической серы в моноклинную, кристаллогидрата в безводную соль и т. д.) обычно сопровождается заметным изменением *объема* системы. Этим можно воспользоваться для определения той температуры (точки превращения), при которой подобный переход осуществляется. Основанный на изучении изменений объема системы при ее нагревании (или охлаждении) метод физико-химического анализа носит название *дилатометрии*.

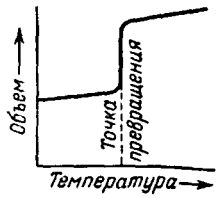
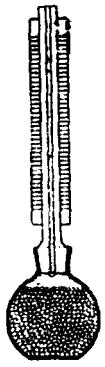


Рис. XI-35. Вид дилатометрической кривой.

Общий характер хода дилатометрической кривой показывает рис. XI-35: сначала нагревание системы сопровождается лишь медленным изменением ее объема, тогда как в момент превращения объем изменяется более или менее резко. Отвечающая излому кривой температура является точкой превращения исследуемого вещества, ниже которой устойчива одна его форма, выше — другая.

Для проведения дилатометрических измерений может быть использован пикнометр с длинной капиллярной трубкой, около которой укрепляется шкала (рис. XI-36). Сосуд пикнометра почти нацело заполняют исследуемым веществом и затем дополняют какой-либо не взаимодействующей с ним жидкостью. После этого сосуд очень медленно нагревают (или охлаждают) и через небольшие промежутки времени отмечают по шкале положение мениска жидкости в капилляре. Результаты отсчетов дают основание для построения дилатометрической кривой.


Рис. XI-36. Простейший дилатометр.

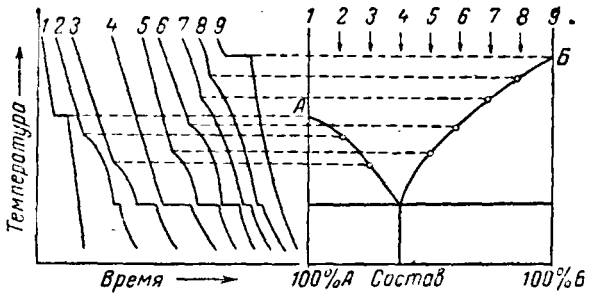


Рис. XI-37. Схема построения диаграммы плавкости по кривым охлаждения.

3) Для выражения состава на диаграммах состав — свойство бинарных систем обычно пользуются либо весовыми, либо атомными (молекулярными) процентами одного из веществ. Первый способ более удобен с практической точки зрения, но второй правильнее по существу, так как только он дает наглядное представление о химических соотношениях в рассматриваемой системе.

4) Практически диаграммы плавкости строят обычно на основе кривых охлаждения. Приготовив из веществ *А* и *Б* смеси определенного состава (например, *1—9* на рис. XI-37) и расплавив их, снимают затем отвечающие этим смесям кривые охлаждения. Остановки на последних отвечают точкам плавления чистых компонентов и затвердеванию эвтектики, выгибы — идущей с выделением тепла кристаллизации из охлаждающегося расплава того или иного отдельного компонента. Вполне аналогично остыванию сплавов (металлов, солей и т. д.) протекают явления и при замораживании растворов, причем компонентами являются в данном случае растворенное вещество и растворитель.

5) Так как плавкость межкристаллитных включений иная, чем основного металла, их существование может сказаться на его поведении вблизи истинной температуры плавления. Например, разрывная прочность 99,99%-ного алюминия постепенно понижается при нагревании до 656 °С, а затем падает резким скачком, что обусловлено наступающим за 4 °С до температуры плавления самого металла размягчением межкристаллитных включений.

6) Несколько видоизмененные отношения наблюдаются в тех случаях, когда оба компонента системы смешиваются не только в жидком, но и в твердом состоянии, образуя так называемые *твердые растворы*. Это имеет место, если частицы обоих компонентов способны замещать друг друга в кристаллической решетке (давая смешанные кристаллы). Благодаря наличию такой замены в каждом кристалле содержатся частицы обоих компонентов и вся твердая фаза представляет собой систему не гетерогенную (как в случае эвтектики), а гомогенную.

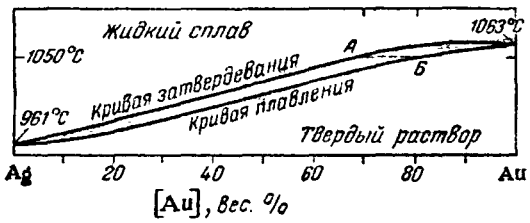


Рис. XI-38. Диаграмма плавкости системы Ag—Au.

Основное осложнение, вносимое в диаграммы плавкости образованием твердых растворов, заключается в том, что на отвечающем им интервале концентраций затвердевание жидкости и плавление твердой фазы (того же состава) происходят при разных температурах. Вследствие этого вместо каждой одной кривой на диаграмме появляются две: кривая затвердевания и кривая плавления.

Простейшим примером системы, усложненной образованием твердых растворов, может служить система Ag—Au (рис. XI-38). Область между обеими кривыми соот-

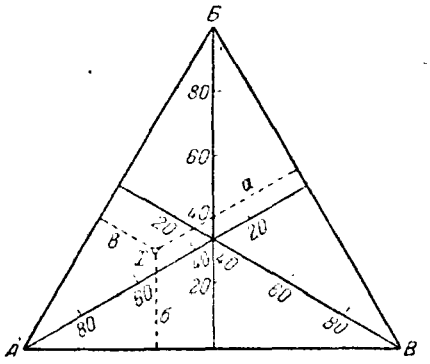


Рис. XI-39. Схема диаграммы для трехкомпонентных систем.

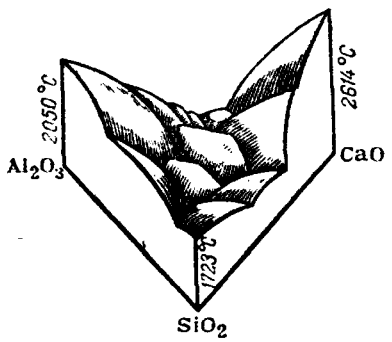


Рис. XI-40. Диаграмма плавкости системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

ветствует одновременному существованию жидкого сплава и смешанных кристаллов. При суммарном составе смесей и температурах, отвечающих этой области, состав жидкого сплава всегда соответствует точкам кривой затвердевания, а состав смешанных кристаллов — точкам кривой плавления. Например, если охлаждать сплав, содержащий 70% Au, то при 1050 °С (точка *А*) из него начинают выделяться смешанные кристаллы, первая порция которых содержит 80% Au (точка *Б*). Обратно, нагретый до 1050 °С твердый раствор с 80% Au (точка *Б*) начинает плавиться, причем первые порции жидкости содержат 70% Au (точка *А*). Таким образом, в процессе плавления или затвердевания состав и жидкой, и твердой фаз все время изменяется. Электро- и теплопроводность твердого раствора двух металлов обычно бывает меньше, а твердость — больше, чем у каждого из компонентов в отдельности.

7) Для выражения состава системы из *трех* компонентов можно воспользоваться равносторонним треугольником, показанным на рис. XI-39. Вершины треуголь-

ника представляют чистые иещества *А*, *Б* и *В*. Каждая высота принимается за 100, причем доли ее выражают процентное содержание данного компонента в системе. Так как сумма длин всех трех перпендикуляров, опущенных на стороны из любой точки внутри равностороннего треугольника, равна его высоте (т. е. 100), каждой точке диаграммы соответствует определенный состав, отвечающий длинам этих перпендикуляров. Например, для точки *х* имеем: 50% *А*, 30% *Б* и 20% *В*.

Величины изучаемого свойства трехкомпонентой системы могут быть отложены (и произиольном масштабе) на перпендикулярах к плоскости диаграммы состава. В результате получается пространственная диаграмма состав — свойство. На рис. XI-40 в качестве примера показана подобная пространственная диаграмма плавкости практически важной системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2$. Для ее построения было экспериментально определено около 7 тыс. точек.

§ 4. Подгруппа галлия. Содержание каждого из членов данной подгруппы в земной коре по ряду *галлий* ($4\cdot10^{-4}\%$) — *индий* ($2\cdot10^{-6}$) — *таллий* ($8\cdot10^{-7}$) уменьшается. Все три элемента чрезвычайно распылены, и нахождение в виде определенных минералов для них не характерно. Напротив, незначительные примеси их соединений содержат руды многих металлов. Получают Ga, In и Tl из отходов при переработке подобных руд. [1–5]

В свободном состоянии галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые металлы. Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

	Ga	In	Tl
Плотность, $г/см^3$	5,9	7,3	11,9
Температура плавления, °С . . .	30	157	304
Температура кипения, °С	2200	2020	1475
Электроиоиодиость (Hg = 1) . .	2	11	6

По твердости галлий близок к свинцу, In и Tl — еще мягче. [6–13]

В сухом воздухе галлий и индий не изменяются, а таллий покрывается серой пленкой окисла. При накаливании все три элемента энергично соединяются с кислородом и серой. С хлором и бромом они взаимодействуют уже при обычной температуре, с иодом — лишь при нагревании. Располагаясь в ряду напряжений около железа, Ga, In и Tl растворимы в кислотах. [14, 15]

Обычная валентность галлия и индия равна трем. Таллий дает производные, в которых он трех- и одновалентен. [16]

Окиси галлия и его аналогов — белая Ga_2O_3, желтая In_2O_3 и коричневая Tl_2O_3 — в воде нерастворимы. Отвечающие им *гидроокиси* $Э(OH)_3$ (которые могут быть получены исходя из солей) представляют собой студенистые осадки, практически иерастворимые в воде, но растворяющиеся в кислотах. Белые гидроокиси Ga и In растворимы также в растворах сильных щелочей с образованием аналогичных алюминатам галлатов и индатов. Они имеют, следовательно, амфотерный характер, причем кислотные свойства выражены у $In(OH)_3$ слабее, а у $Ga(OH)_3$ сильнее, чем у $Al(OH)_3$. Так, помимо сильных щелочей, $Ga(OH)_3$ растворима в крепких растворах NH_4OH. Напротив, красно-коричневая $Tl(OH)_3$ в щелочах не растворяется. [17–22]

Ионы $Ga^{\cdots}$ и $In^{\cdots}$ бесцветны, ион $Tl^{\cdots}$ имеет желтоватую окраску. Производящиеся от них соли большинства кислот хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизованы. Из растворимых солей слабых кислот многие подвергаются практически полному гидролизу. [23–56]

В то время как производные низших валентностей Ga и In для них не типичны, для таллия наиболее характерны именно те соединения,

в которых он одновалентен. Поэтому соли Tl^{3+} имеют заметно выраженные окислительные свойства.

Закись таллия (Tl_2O) образуется в результате взаимодействия элементов при высоких температурах. Она представляет собой черный гигроскопичный порошок. С водой закись таллия образует желтый гидрат закиси (TlOH), который при нагревании легко отщепляет воду и переходит обратно в Tl_2O.

Гидрат закиси таллия хорошо растворим в воде и является сильным основанием. Образуемые им соли в большинстве бесцветны и кристаллизуются без воды. Хлорид, бромид и иодид почти нерастворимы, но некоторые другие соли растворимы в воде (рис. XI-41). Производные TlOH и слабых кислот вследствие гидролиза дают в растворе щелочную реакцию. При действии сильных окислителей (например, хлорной воды) одновалентный таллий окисляется до трехвалентного.[57—66]

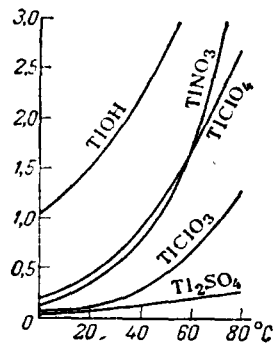


Рис. XI-41. Растворимость солей таллия (*моль/л* H_2O).

По химическим свойствам элементов и их соединений подгруппа галлия во многом похожа на подгруппу германия. Так, для Ge и Ga более устойчива высшая валентность, для Pb и Tl низшая, химический характер гидроокисей в рядах Ge—Sn—Pb и Ga—In—Tl изменяется однотипно. Иногда проявляются даже более тонкие черты сходства, например малая растворимость галоидных (Cl, Br, I) солей как Pb^{II}, так и Tl^{I}. При всем том между элементами обеих подгрупп имеются и существенные различия (частично обусловленные их разной валентностью): кислотный характер гидроокисей Ga и его аналогов выражен значительно слабее, чем у соответствующих элементов подгруппы германия, в противоположность PbF_2 фтористый таллий хорошо растворим и т. д.

Дополнения

1) Все три члена рассматриваемой подгруппы открыты при помощи спектроскопа: таллий — в 1861 г., индий — в 1863 г. и галлий — в 1875 г. Последний из этих элементов за 4 года до его открытия был предсказан и описан Д. И. Менделеевым (VI § 1). Природный *галлий* слагается из изотопов с массовыми числами 69 (60,2%) и 71 (39,8); *индий* — 113 (4,3) и 115 (95,7); *таллий* — 203 (29,5) и 205 (70,5%).

2) В основном состоянии атомы элементов подгруппы галлия имеют строение внешних электронных оболочек $4s^24p$ (Ga), $5s^25p$ (In), $6s^26p$ (Tl) и одновалентны. Возбуждение трехвалентных состояний требует затраты 108 (Ga), 100 (In) или 129 (Tl) *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации равны 6,00; 20,51; 30,70 для Ga; 5,785; 18,86; 28,03 для In: 6,106; 20,42; 29,8 *эв* для Tl. Сродство атома таллия к электрону оценивается в 12 *ккал/г-атом*.

3) Для *галлия* известен редкий минерал галлит ($CuGaS_2$). Следы этого элемента постоянно содержатся в цинковых рудах. Значительно большие его количества (до 1,5%) были обнаружены в золе некоторых каменных углей. Однако осиовным сырьем для промышленного получения галлия служат бокситы, обычно содержащие незначительные его примеси (до 0,1%). Извлекается он электролизом из щелочных жидкостей, являющихся промежуточным продуктом переработки природных боксптов на технический глинозем. Размеры ежегодной мировой выработки галлия исчисляются пока немногими тоннами, но могут быть значительно увеличены.

4) *Индий* получают главным образом в качестве побочного продукта при комплексной переработке сернистых руд Zn, Pb и Cu. Его ежегодная мировая выработка составляет несколько десятков тонн.

5) *Таллий* концентрируется главным образом в пирите (FeS_2). Поэтому шламы сернокислотного производства являются хорошим сырьем для получения этого элемента. Ежегодная мировая выработка таллия меньше, чем индия, но также исчисляется десятками тонн.

6) Для выделения Ga, In и Tl в свободном состоянии применяется или электролиз растворов их солей, или накаливание окислов в токе водорода. Теплоты плавления и испарения металлов имеют следующие значения: 1,3 и 61 (Ga), 0,8 и 54 (In), 1,0 и 39 *ккал/г-атом* (Tl). Теплоты их возгонки (при 25 °C) составляют 65 (Ga), 57 (In) и 43 *ккал/г-атом* (Tl). В парах все три элемента состоят почти исключительно из одноатомных молекул.

7) Кристаллическая решетка *галлия* образована не отдельными атомами (как обычно для металлов), а двухатомными молекулами ($d = 2{,}48$ Å). Она представляет собой, таким образом, интересный случай сосуществования молекулярной и металлической структур (III § 8). Молекулы Ga_2 сохраняются и в жидком галлии, плотность которого (6,1 *г/см*^{3}) больше плотности твердого металла (аналогия с водой и висмутом). Повышение давления сопровождается снижением температуры плавления галлия. При высоких давлениях, помимо обычной модификации (GaI), установлено существование двух других его форм. Тройные точки (с жидкой фазой) лежат для GaI — GaII при 12 тыс. *ат* и 3 °C, а для GaII — GaIII — при 30 тыс. *ат* и 45 °C.

8) Галлий весьма склонен к переохлаждению, и его удавалось удерживать в жидком состоянии до —40 °C. Многократное повторение быстрой кристаллизации переохлажденного расплава может служить методом очистки галлия. В очень чистом состоянии (99,999%) он был получен и путем электролитического рафинирования, а также восстановлением водородом тщательно очищенного $GaCl_3$. Высокая точка кипения и довольно равномерное расширение при нагревании делают галлий ценным материалом для заполнения высокотемпературных термометров. Несмотря на его внешнее сходство с ртутью, взаимная растворимость обоих металлов сравнительно невелика (в интервале от 10 до 95 °C она изменяется от 2,4 до 6,1 атомного процента для Ga в Hg и от 1,3 до 3,8 атомного процента для Hg в Ga). В отличие от ртути жидкий галлий не растворяет щелочные металлы и хорошо смачивает многие неметаллические поверхности. В частности, это относится к стеклу, нанесением на которое галлия могут быть получены зеркала, сильно отражающие свет (однако имеется указание на то, что очень чистый галлий, не содержащий примеси индия, стекло не смачивает). Нанесение галлия на пластмассовую основу используется иногда для быстрого получения радиосхем. Сплав 88% Ga и 12% Sn плавится при 15 °C, а некоторые другие содержащие галлий сплавы (например, 61,5% Bi, 37,2 — Sn и 1,3 — Ga) были предложены для пломбирования зубов. Они не изменяют своего объема с температурой и хорошо держатся. Галлий можно использовать также как уплотнитель для вентилей в вакуумной технике. Однако следует иметь в виду, что при высоких температурах он агрессивен по отношению и к стеклу, и ко многим металлам.

9) В связи с возможностью расширения производства галлия становится актуальной проблема ассимиляции (т. е. освоения практикой) этого элемента и его соединений, что требует проведения исследовательских работ для изыскания областей их рационального использования. По галлию имеются обзорная статья * и монографии **.

10) Сжимаемость *индия* несколько выше, чем у алюминия (при 10 тыс. *ат* объем составляет 0,84 исходного). С повышением давления уменьшается его электросопро-

---

* Вагнер Г., Гитзен В., Успехи химии, 1953, № 1, 106.

** Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. Киев, Гостехиздат УССР, 1963, 296 с. Еремин Н. И. Галлий. М., «Металлургия», 1964. 168 с.

тивление (до 0,5 от исходного при 70 тыс. *ат*) и растет температура плавления (до 400 °С при 65 тыс. *ат*). Палочки металлического индия при сгибании хрустят, подобно оловянным. На бумаге он оставляет темную черту. Важное применение индия связано с изготовлением германиевых выпрямителей переменного тока (X § 6 доп. 15). Благодаря своей легкоплавкости он может играть роль смазки в подшипниках.

11) Введение небольшого количества индия в сплавы меди сильно повышает их устойчивость к действию морской воды, а присадка индия к серебру усиливает его блеск и предупреждает потускнение на воздухе. Сплавам для пломбирования зубов добавка индия придает повышенную прочность. Электролитическое покрытие индием других металлов хорошо предохраняет их от коррозии. Сплав индия с оловом (1 : 1 по массе) хорошо спаивает стекло со стеклом или металлом, а сплав состава 24% In и 76% Ga плавится при 16 °С. Плавящийся при 47 °С сплав 18,1% In с 41,0 — Bi, 22,1 — Pb, 10,6 — Sn и 8,2 — Cd находит медицинское использование при сложных переломах костей (вместо гипса). По химии индия имеется монография *.

12) Сжимаемость *таллия* примерно такова же, как индия, но для него известны две аллотропические модификации (гексагональная и кубическая), точка перехода между которыми лежит при 235 °С. Под высоким давлением возникает еще одна. Тройная точка всех трех форм лежит при 37 тыс. *ат* и 110 °С. Этому давлению соответствует скачкообразное уменьшение примерно в 1,5 раза электросопротивления металла (которое при 70 тыс. *ат* составляет около 0,3 от обычного). Под давлением в 90 тыс. *ат* третья форма таллия плавится при 650 °С.

13) Таллий используется главным образом для изготовления сплавов с оловом и свинцом, обладающих высокой кислотоупорностью. В частности, сплав состава 70% Pb, 20% Sn и 10% Tl хорошо выдерживает действие смесей серной, соляной и азотной кислот. По таллию имеется монография **.

14) По отношению к воде галлий и компактный индий устойчивы, а таллий в присутствии воздуха медленно разрушается ею с поверхности. С азотной кислотой галлий реагирует лишь медленно, а таллий весьма энергично. Напротив, серная, и особенно соляная, кислота легко растворяет Ga и In, тогда как Tl взаимодействует с ними значительно медленнее (вследствие образования на поверхности защитной пленки труднорастворимых солей). Растворы сильных щелочей легко растворяют галлий, лишь медленно действуют на индий и не реагируют с таллием. Галлий заметно растворяется также в NH_4OH. Летучие соединения всех трех элементов окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета: Ga — в почти незаметный для глаза темно-фиолетовый ($\lambda = 4171$ Å), In — в темно-синий ($\lambda = 4511$ Å), Tl — в изумрудно-зеленый ($\lambda = 5351$ Å).

15) Галлий и индий, по-видимому, не ядовиты. Напротив, таллий сильно ядовит, причем по характеру действия похож на Pb и As. Поражает он нервную систему, пищеварительный тракт и почки. Симптомы острого отравления проявляются не сразу, а через 12—20 часов. При медленно развивающемся хроническом отравлении (в том числе и через кожу) наблюдается прежде всего возбуждение и расстройство сна. В медицине препаратами таллия пользуются для удаления волос (при лишаях и т. п.). Соли таллия нашли применение в светящихся составах как вещества, увеличивающие продолжительность свечения. Они оказались также хорошим средством против мышей и крыс.

16) В ряду напряжений галлий располагается между Zn и Fe, а индий и таллий — между Fe и Sn. Переходам Ga и In по схеме $Э^{+3} + 3e = Э$ отвечают нормальные потенциалы: —0,56 и —0,33 *в* (в кислой среде) или —1,2 и —1,0 *в* (в щелочной среде). Таллий переводится кислотами в одновалентное состояние (нормальный потен-

---

* Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия. Фрунзе, Изд-во АН Кирг. ССР, 1958. 371 с.

** Кульба Ф. В., Миронов В. Е. Химия таллия (комплексные соединения). Л., Госхимиздат, 1963. 207 с.

циал —0,34 *в*). Переход $Tl^{+3} + 2e = Tl^{+}$ характеризуется нормальным потенциалом +1,28 *в* в кислой среде яли +0,02 *в* — в щелочной.

17) Теплоты образования окислов $Э_2O_3$ галлия и его аналогов уменьшаются по ряду 260 (Ga), 221 (Iи) и 93 *ккал/моль* (Tl). При нагревании на воздухе галлий практически окисляется только до GaO. Поэтому Ga_2O_3 обычно получают обезвоживанием $Ga(OH)_3$. Индий при нагревании на воздухе образует In_2O_3, а таллий — смесь Tl_2O_3 и Tl_2O с тем бо́льшим содержанием высшего окисла, чем ниже температура. Нацело до Tl_2O_3 таллий может быть окислен действием озона.

18) Растворимость окислов $Э_2O_3$ в кислотах увеличивается по ряду Ga — In — Tl. В том же ряду уменьшается прочность связи элемента с кислородом: Ga_2O_3 плавится при 1795 °С без разложения, In_2O_3 переходит в In_3O_4 лишь выше 850 °С, а мелко раздробленная Tl_2O_3 начинает отщеплять кислород уже около 90 °С. Одиако для полиого перевода Tl_2O_3 в Tl_2O необходимы гораздо более высокие температуры. Под избыточиым давлением кислорода In_2O_3 плавится при 1910 °С, а Tl_2O_3 — при 716 °С.

19) Теплоты гидратации окислов по схеме $Э_2O_3 + 3H_2O = 2Э(OH)_3$ составляют +22 *ккал* (Ga), +1 (In) и —45 (Tl). В соответствия с этим легкость отщепления гидроокисями воды возрастает от Ga к Tl: если $Ga(OH)_3$ полностью обезвоживается лишь при прокаливании, то $Tl(OH)_3$ переходит в Tl_2O_3 даже при стоянии под жидкостью, из которой она была выделена.

20) При нейтрализации кислых растворов солей галлия его гидроокись осаждается приблизительно в интервале pH = 3—4. Свежеосажденная $Ga(OH)_3$ хорошо растворима в крепких растворах аммиака, но по мере ее старения растворимость все более снижается. Ее изоэлектрическая точка лежит при pH = 6,8, а $ПР = 2 \cdot 10^{-37}$. Для $In(OH)_3$ было найдено $ПР = 1 \cdot 10^{-37}$, а для $Tl(OH)_3$ — $1 \cdot 10^{-45}$.

21) Для вторых и третьих констант диссоциации $Ga(OH)_3$ по кислотному и основному типам были определены следующие значения:

H_3GaO_3	$K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$	$K_3 = 2 \cdot 10^{-12}$
$Ga(OH)_3$	$K_2 = 2 \cdot 10^{-11}$	$K_3 = 4 \cdot 10^{-12}$

Таким образом, гидроокись галлия представлиет собой случай электролита, очень близкого к идеальной амфотерности.

22) Различие кислотиых свойств гидроокисей галлия и его аналогов отчетливо проявляется при их взаимодействии с растворами сильных щелочей (NaOH, KOH). Гидроокись галлия легко растворяется с образованием галлатов типа $M[Ga(OH)_4]$, устойчивых и в растворе, и в твердом состоянии. При нагревании они легко теряют воду (соль Na — при 120, соль K — при 137 °С) и переходят в соответствующие безводные соли типа $MGaO_2$. Для получаемых из растворов галлатов двухвалеитных металлов (Ca, Sr) характерен другой тип — $M_3[Ga(OH)_6]_2$.

Гидроокись индия почти нерастворима в сильных щелочах (NaOH, KOH), но при очень высоких их концентрациях образуются индаты типа $M_3[In(OH)_6] \cdot 2H_2O$, которые тоже почти нерастворимы. Водой они полностью гидролизуются.

Гидроокись таллия легко пептизируется сильными щелочами (с образованием отрицательного золя), но нерастворима в них и таллатов не дает. Сухим путем (сплавлением окислов с соответствующими карбонатами) производные типа $МЭO_2$ были получены для всех трех элементов подгруппы галлия. Однако в случае таллия они оказались смесями окислов.

23) Эффективные радиусы ионов Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+} равны соответственно 0,62, 0,92 и 1,05 Å. В водной среде они непосредственно окружены, по-видимому, шестью молекулами воды. Такие гидратированные ионы несколько диссоциированы по схеме $Э(OH_2)_6^{3+} \rightleftarrows Э(OH_2)_5OH^{2+} + H^{+}$, причем их константы диссоциации оцениваются в $3 \cdot 10^{-3}$ (Ga) и $2 \cdot 10^{-4}$ (In).

24) *Галоидные* соли Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+} в общем похожи на соответствующие соли Al^{3+}. Кроме фторидов, они сравнительно легкоплавки и хорошо растворимы не только в воде, но и в ряде органических растворителей. Окрашены из них лишь желтые GaI_3,

InI_3, $TlBr_3$ и черный TlI_3. Безводный $GaCl_3$, подобно $AlCl_3$, дымит во влажном воздухе. Характер его распределения (VII § 4 доп. 13) между эфиром и водой сильно зависит от концентрации избыточной HCl в водной фазе (рис. XI-42).

25) Некоторые константы рассматриваемых галогенидов сопоставлены ниже:

	GaF_3	$GaCl_3$	$GaBr_3$	GaI_3	InF_3	$InCl_3$	$InBr_3$	InI_3	TlF_3	$TlCl_3$
Теплота образования, *ккал/моль*		125	92	57	246	128	98	56	137	74
Температура плавления, °C . .	1000	78	122	213	1172	583	420	207	550	155
Температура кипения, °C . . .	950	201	279	345	1200	498	372.	447		

При плавлении $GaCl_3$ и $GaBr_3$ (но не GaI_3) наблюдается изменение электропроводности, подобное случаю $AlCl_3$ (§ 2 доп. 51). Кристаллогидраты фторидов Ga и In отвечают составу $ЭF_3 \cdot 3H_2O$ и довольно хорошо растворимы в воде. Растворимость других галидов индия исключительно велика (*г*/100 *г* H_2O при обычных условиях): 180 (Cl), 530 (Br) и 1000 (I).

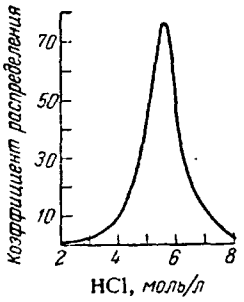


Рис. XI-42. Коэффициент распределения $GaCl_3$ между эфиром и водой.

26) Тенденция к димеризации по схеме $2GaГ_3 \rightarrow Ga_2Г_6$ проявляется менее резко, чем у галидов алюминия, — соответствующие теплоты составляют (*ккал*): 21 (Cl), 18,5 (Br) и 11 (I). При точках кипения диссоциированные части равны соответственно 2, 30 и 87%. Исследование пространственного строения димерных форм галогенидов галлия и индия показало, что оно аналогично приведенному на рис. XI-21 строению галогенидов алюминия. Для Ga_2Cl_6 и Ga_2Br_6 были найдены следующие структурные параметры: $d(GaГ_{внешн}) =$ $= 2{,}09$ и $2{,}25$ Å, $\angle ГGaГ_{внешн} = 112$ и 110°, $d(GaГ_{внутр}) =$ $= 2{,}29$ и $2{,}35$ Å, $\angle ГGaГ_{внутр} = 91$ и 93°. Подобным же образом кристаллический In_2I_6 характеризуется следующими параметрами: $d(InI) = 2{,}64$ (внешн) и 2,84 Å (внутр), $\angle IInI = 125$ (внешн) и 94° (внутр). Молекулы GaF_3 и GaI_3 в парах представляют собой плоские треугольники с расстояниями $d(GaГ)$ соответственно 1,88 и 2,46 Å.

27) Подобно галоидным солям Al (но в меньшей степени), галогениды Ga^{3+} и его аналогов характеризуются склонностью к реакциям присоединения. Наиболее выражена она у галлия, действительный для которого ряд по акцепторной активности к аминам — $GaCl_3 > GaBr_3 > GaI_3$ — обратен ряду, характерному для бора (§ 1 доп. 70). Были получены, например: Cl_3PGaCl_3 (т. пл. 28), $Cl_3AsGaCl_3$ (50), $Cl_3POGaCl_3$ (118), $Cl_3POGaBr_3$ (115), $Br_3POGaBr_3$ (155), $[PCl_4][GaCl_4]$ (370), $[PCl_4][InCl_4]$ (316 °C). Для тетраэдрического иона $[InCl_4]^-$ дается $d(InCl) = 2{,}33$ Å.

28) С галоидными солями некоторых других металлов галогениды Ga и In легко образуют комплексные соединения, главным образом типов $M_3[ЭГ_6]$ и $M[ЭГ_4]$. Тепловой эффект реакции по схеме $GaCl_3\,(г) + Cl^-\,(г) = GaCl_4^-\,(г) + 80$ *ккал/моль* показывает, что по отношению к Ga^{III} газообразный ион Cl^- является по крайней мере вдвое лучшим донором, чем любая нейтральная молекула. Для последовательных констант диссоциации ионов $ЭF_4'$ (по схемам $ЭF_4' \rightleftarrows ЭF_3 + F'$, $ЭF_3 \rightleftarrows ЭF_2^{\cdot} + F'$ и т. д.) были получены следующие значения:

GaF_4'	GaF_3	$GaF_2^{\cdot}$	$GaF^{\cdot\cdot}$	InF_4'	InF_3	$InF_2^{\cdot}$	$InF^{\cdot\cdot}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Аналогичные ионы других галидов более диссоциированы. Однако некоторые отвечающие им соединения все же весьма устойчивы. Например, бесцветный кристаллический $NH_4[GaCl_4]$ (т. пл. 304 °C) растворяется в воде без заметного гидролиза. Моноаммиакат $GaCl_3 \cdot NH_3$ (т. пл. 124, т. кип. 438 °C) начинает заметно отщеплять аммиак лишь выше 450 °C. В виде кристаллосольвата с тремя молекулами диоксана (т. пл. 280 °C) была выделена и свободная хлорогалловая кислота — $H[GaCl_4]$. Хорошо растворимый в воде $(NH_4)_3[InF_6]$ интересен тем, что при нагревании разлагается с образованием нитрида

индия. Для галлия в виде кристаллического этерата была получена свободная H_3GaF_6. У ее щелочных солей несколько необычен ход температур плавления (°С): 740 (Li), 960 (Na), 1010 (K), 950 (Rb), 850 (Cs).

29) В противоположность Ga и In, при растворении Tl в кислотах образуются соли одновалентного таллия. Получаемый взаимодействием Tl_2O_3 с фтором TlF_3 может быть расплавлен без разложения лишь в атмосфере фтора. Он очень гигроскопичен и водой тотчас разлагается. То же относится к полученным сухим путем фтороталлатам $MTlF_4$ (где M — Li, Na) и M_2NaTlF_6 (где M — Cs, Rb, K, Tl^I, NH_4).

30) Треххлористый таллий получается при обработке TlCl хлорной водой и может быть выделен из раствора в виде кристаллогидрата $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ ($t_{пл.}$ 43 °С). Из спиртовых и эфирных растворов $TlCl_3$ выделяется в виде больших бесцветных кристаллов $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$ или $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Безводный $TlCl_3$ легко присоединяет аммиак, образуя аммиакат $TlCl_3 \cdot 3NH_3$. Помимо комплексных солей с галогенидами щелочных металлов, для которых наиболее характерны типы $M[TlГ_4]$, $M_3[TlГ_6]$ и $M_3[Tl_2Cl_9]$ (т. е. $3MCl \cdot 2TlCl_3$), известна свободная комплексная кислота $HTlCl_4 \cdot 3H_2O$. Действием хлорной воды на TlBr или бромной на TlCl могут быть получены смешанные галогениды состава $TlCl_2Br \cdot 4H_2O$ и $TlClBr_2 \cdot 4H_2O$.

31) Термическая устойчивость галоидных солей трехвалентного таллия невелика ($TlCl_3$ начинает отщеплять хлор уже при 40 °С) и по ряду Cl — Br — I уменьшается. Напротив, устойчивость комплексов типа $M[TlГ_4]$ в растворах по тому же ряду возрастает. Для последовательных констант диссоциации ионов $TlГ_4'$ были получены следующие значения:

$TlCl_4'$	$TlCl_3$	$TlCl_2^+$	$TlCl^{++}$	$TlBr_4'$	$TlBr_3$	$TlBr_2^+$	$TlBr^{++}$	TlI_4'	TlI_3	TlI_2^+	TlI^{++}
$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-}$

Как видно из этих данных, ион Tl^{3+} связывается с ионами Cl^-, Br^-, I^- весьма прочно и нейтральные соли типа $TlГ_3$ являются малодиссоциированными соединениями. Ядерные расстояния $d(TlГ)$ в молекулах $TlCl_3$ и $TlBr_3$ были найдены равными соответственно 2,33 и 2,46 Å, а $d(TlCl)$ в ионе $[TlCl_6]^{3-}$ равно 2,54 Å.

32) Длительным совместным нагреванием $GaГ_3$ с Ga_2O_3 (в запаянных трубках) были получены оксогалиды галлия — OGaГ. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Производные F, Cl, Br устойчивы на воздухе, а иодид постепенно разлагается с выделением иода (по схеме $4GaOI + O_2 = 2Ga_2O_3 + 2I_2$). Оксофторид отличается своей устойчивостью и по отношению к горячей концентрированной H_2SO_4.

33) Аналогичные оксогалиды индия имеют тенденцию к дисмутации по схеме $3OInГ = In_2O_3 + InГ_3$, которая в атмосфере азота быстро осуществляется при 320 (I), 360 (Br), 430 (Cl) или 480 °С (F). Они практически нерастворимы в воде, но постепенно подвергаются гидролизу, легкость протекания которого соответствует ряду I > Br > Cl > F. Окрашен (в желто-зеленый цвет) из них только OInI. Напротив, OTlBr и OTlCl имеют коричневую окраску. Оксофторид таллия интересен тем, что его термическое разложение (выше 250 °С) идет по реакции $3OTlF = Tl_2O_3 + TlF + F_2$, т. е. с выделением свободного фтора.

34) Сериокислые соли Ga^{3+} и его аналогов бесцветны и легкорастворимы в воде. Сульфат галлия (подобно сульфату Al) обычно выделяется в виде кристаллогидрата $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Растворимость его равна 170 *г* на 100 *г* H_2O (при 20 °С). При добавлении к раствору щелочи образование осадка начинается уже около pH = 3. Безводная соль переходит в Ga_2O_3 выше 700 °С. Сульфат индия из нейтральных растворов выделяется с $10H_2O$, а при избытке H_2SO_4 — в виде комплексной кислоты $H[In(SO_4)_2] \cdot 3^1/_2H_2O$. Близкий по составу кристаллогидрат — $H[Tl(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$ — образует и таллий. Для констант диссоциации по схемам $In(SO_4)_2' \rightleftarrows InSO_4^+ + SO^4$ и $InSO_4^+ \rightleftarrows In^{+++} + SO_4''$ были найдены значения соответственно $8 \cdot 10^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-2}$.

35) С сериокислыми солями ряда одновалентных металлов сульфаты Ga^{3+} и его аналогов легко образуют комплексные соединения, главным образом типов

$МЭ(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $МЭ(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Для Ga^{3+} значительно более характерен первый из них (тип квасцов), для In^{3+} число молекул кристаллизационной воды сильно зависит от природы одновалентного металла (М), а таллий соединений типа квасцов вообще не дает. Подобно алюминиевым квасцам, все эти комплексные соли в разбавленных растворах сильно диссоциированы на отдельные образующие их ионы.

36) Обменным разложением $Ga_2(SO_4)_3$ с $Ba(NCS)_2$ был синтезирован светло-желтый $Ga(NCS)_3 \cdot 3H_2O$. Для индия известны и $In(NCS)_3$, и $In(CN)_3$. Оба они бесцветны и хорошо растворимы в воде, но разлагаются ею. Получен также ряд комплексных роданидов галлия и индия. Константы диссоциации ионов $GaNCS^{2+}$ и $InNCS^{2+}$ равны соответственно $7 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$.

37) Бесцветные **азотнокислые** соли Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+} из растворов выделяются в виде кристаллогидратов, которые легко расплываются на воздухе. Растворимость $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ равна 295 *г* на 100 *г* H_2O (при 20 °С). Основные нитраты галлия хорошо растворимы, и при достаточном добавлении к раствору $Ga(NO_3)_3$ щелочи осаждается непосредственно $Ga(OH)_3$. Безводный $In(NO_3)_3$ интересен тем, что способен возгоняться без разложения. Для галлия и таллия известны кристаллические нитратные комплексы с диметилсульфоксидом (X § 2 доп. 71) общего типа $[Э(DMCO)_6](NO_3)_3$ [т. пл. 202 (Ga) или 110 °С (Tl)]. Установлено, что молекулы $(CH_3)_2SO$ координированы в них через атомы кислорода. С азотнокислыми солями щелочных металлов нитрат таллия образует комплексы типа $M_2[Tl(NO_3)_5]$. Подобное же соединение с NH_4NO_3 известно и для $In(NO_3)_3$.

38) **Перхлорат** галлия образуется при кипячении металла с 72%-ной хлорной кислотой. Из охлаждающегося раствора он выделяется в виде кристаллогидрата $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Соль эта очень хорошо растворима не только в воде, но и в спирте. Для галлия и таллия известны перхлоратные комплексы с диметилсульфоксидом, по составу аналогичные нитратным (но при нагревании взрывающиеся). **Фосфат** галлия ($GaPO_4$) плавится лишь при 1670 °С и по свойствам похож на фосфат алюминия (§ 2 доп. 66). И для галлия, и для индия известны ацетилацетонаты $Э(C_5H_7O_2)_3$, плавящиеся при 194 (Ga) или 186 °С (In). Получен и золотисто-желтый циклопентадиенид трехвалентного индия — $In(C_5H_5)_3$.

39) Из **сернистых** производных Ga^{3+} и его аналогов Ga_2S_3 представляет собой желтое кристаллическое вещество, медленно разлагающееся водой уже на холоду. При его нагревании выше 950 °С идет реакция по схеме $2Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_4S_5 + S$. Кристаллическая структура тетрагаллий-пентасульфида устойчива в пределах состава от $Ga_4S_{5,2}$ до $Ga_4S_{4,8}$ и начинает разрушаться с отщеплением серы лишь выше 1200 °С. Сухим путем были получены желтые **тиогаллаты** $MGaS_2$ (где М — Na, K). Из аналогичных сульфиду галлия Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3 (т. пл. 790 °С) последний интересен тем, что обладает полупроводниковыми свойствами. Теплоты образования этих соединений составляют (*ккал/моль*): 137 (S), 105 (Se) и 65 (Te).

И для серы, и для ее аналогов известны гидролизующиеся во влажном воздухе соединения типа ЭGaГ (где Г — Cl, Br, I). За исключением имеющих желтую окраску производных теллура, они бесцветны. Получен и бесцветный SGaF, подобно OGaF отличающийся устойчивостью по отношению к горячей концентрированной H_2SO_4.

40) В отличие от сульфида галлия, In_2S_3 (т. пл. 1050 °С) не разлагается не только водой, но и разбавленными кислотами. Благодаря этому он может быть получен пропусканием H_2S в слабокислые растворы солей In^{3+}. Первоначально In_2S_3 выделяется в виде желтого осадка, легкорастворимого в HNO_3. При продолжительном кипячении с разбавленными кислотами он переходит в более устойчивую красную форму, уже труднорастворимую в HNO_3. Последняя форма получается также в результате непосредственного соединения индия с серой при нагревании. С сульфидами щелочных металлов In_2S_3 образует **тиоиндаты** $MInS_2$ светло-желтого (Li, Na) или розового (K) цвета. Был выделен и бесцветный кристаллогидрат $NaInS_2 \cdot H_2O$. Аналогичные сульфиду индия In_2Se_3 (т. пл. 890) и In_2Te_3 (т. пл. 667 °С) обладают полупроводниковыми свойствами. Теплоты образования этих веществ составляют (*ккал/моль*): 102 (S), 82 (Se) и 47 (Te). Смешанные соединения типа ЭInГ (где Э — S,

Se, Te, а Г — Cl, Br, I) известны во всех сочетаниях. Были получены также SInF и SeInF.

41) Черный нерастворимый в воде и разбавленных кислотах Tl_2S_3 (т. пл. 260 °C) может быть получен только сухим путем. Взаимодействие H_2S с солями трехвалентного таллия ведет к восстановлению последнего по схеме $2Tl^{\cdots} + 3H_2S = Tl_2S + 2S + 6H^{\cdot}$. Довольно характерен для таллия известный в двух формах (красной и черной) полисульфид Tl_2S_5. Фотоэлемент с оксосульфидом таллия характеризуется огромной чувствительностью к невидимым инфракрасным лучам, источником которых является всякий нагретый предмет.

42) Желтый нитрид трехвалентного галлия (GaN) может быть получен взаимодействием Ga_2O_3 с аммиаком при 900 °C, а черный InN — взаимодействием $InCl_3$ и NH_3 при 600 °C. Теплоты их образования из элементов составляют 25 (Ga) и 5 (In) *ккал/моль*. Оба нитрида обладают большой твердостью и очень устойчивы по отношению к кислотам, но разлагаются горячими щелочами. При нагревании на воздухе они медленно переходят в соответствующие окиси. Полупроводниковые свойства характерны лишь для GaN, тогда как InN довольно хорошо проводит электрический ток. Известен и сероватый двойной нитрид Li_3GaN_2, менее устойчивый, чем аналогичное производное алюминия.

43) Фосфиды рассматриваемых элементов — оранжевый GaP (т. пл. 1500) и черный InP (т. пл. 1062 °C) могут быть получены прямым синтезом из элементов. При температурах плавления они уже сильно диссоциированы. Фосфид индия (теплота образования 21 *ккал/моль*) легко гидролизуется в кислых средах (но концентрированной HNO_3 пассивируется). Оба вещества являются хорошими полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2,4 (GaP) или 1,3 *эв* (InP). Известен и смешанный фосфид состава Li_3GaP_2. Для таллия были описаны TlP_3 и TlP_5.

44) На основе фосфида галлия был сконструирован миниатюрный (цилиндр из пластмассы длиной 1 и диаметром 0,75 *мм*) полупроводниковый источник красного света. При включении тока он «загорается» за время менее 10^{-6} *сек*. Такая его «скоросветность» может найти использование в различных быстродействующих установках.

45) Подобно фосфидам, арсениды и антимониды галлия и индия могут быть получены прямым синтезом из элементов. Все они устойчивы в обычных условиях и являются полупроводниками. Некоторые их свойства сопоставлены ниже:

	GaAs	GaSb	InAs	InSb
Теплота образования, *ккал/моль*		5	7	4
Температура плавления, °C	1245	712	942	525
Ширина запрещенной зоны, *эв*	1,45	0,77	0,35	0,18

При образовании этих соединений имеет место некоторое смещение электронной плотности от Ga и In к As и Sb, которое может быть описано величинами эффективных зарядов (III § 6 доп. 4). По приближенной оценке $\delta = \pm 0{,}36$ (GaAs), 0,16 (GaSb), 0,54 (InAs), 0,36 (InSb). Так как электропроводность InSb сильно меняется под действием инфракрасного излучения, он часто служит основой приборов, «видящих» в темноте нагретые предметы. Под давлением в 30 тыс. *ат* антимонид индия изменяет свою кристаллическую структуру, что сопровождается увеличением его электропроводности в миллион раз. Известен и двойной арсенид состава Li_3GaAs_2.

46) Арсенид галлия послужил рабочим веществом первого лазера, сконструированного на полупроводниках (§ 2 доп. 30). Он работает при температуре жидкого азота и дает излучение с $\lambda = 8430$ Å, т. е. в инфракрасной области. Однако при большой мощности такого излучения глаз воспринимает его как интенсивно красное свечение. Для лазера на GaAs уже удалось получить коэффициент полезного действия электрического тока более 80% (тогда как для рубинового лазера он обычно не превышает 0,1%).

47) При взаимодействии $GaCl_3$ с избытком взвеси LiH в эфирной среде по схеме $GaCl_3 + 4LiH = 3LiCl\downarrow + LiGaH_4$ образуется галлиат лития, который может быть затем выделен отгонкой эфира в вакууме. Он представляет собой бесцветное

кристаллическое вещество, медленно разлагающееся уже при обычной температуре. Его восстановительная активность выражена слабее, чем у $LiAlH_4$ и $LiBH_4$. Нагревание $LiGaH_4$ до 100 °С вызывает его распад по схеме $3LiGaH_4 = Li_3GaH_6 + 2Ga + 3H_2$. Дальнейший распад по схеме $2Li_3GaH_6 = 6LiH + 2Ga + 3H_2$ наступает при 240 °С.

Обменным разложением соответствующих солей с $LiGaH_4$ (в органических растворителях) были получены устойчивые при обычной температуре галлаиаты $MGaH_4$ других щелочных металлов и некоторых комплексных катионов. При взаимодействии $LiGaH_4$ с $AgClO_4$ в эфирной среде около —100 °С осаждается оранжевый $AgGaH_4$ (уже выше —75 °С распадающийся на элементы).

48) Эфират моногаллана (GaH_3) был получен в качестве вторичного продукта реакции по схеме $GaCl_3 + 3LiAlH_4 = 3LiCl\downarrow + Ga(AlH_4)_3$: образующийся алаиат галлия малоустойчив, и из его раствора уже при 0 °С быстро выделяется $(AlH_3)_x$, а упаривание фильтрата в вакууме дает устойчивый до 35 °С кристаллический $(C_2H_5)_2OGaH_3$. Получены также кристаллические соединения галлийтригидрида с триметиламином — $(CH_3)_3NGaH_3$ и $[(CH_3)_3N]_2GaH_3$ — аналогичные соответствующим производным алюминия (§ 2 доп. 84). Рентгеноструктурное изучение первого из этих соединений подтвердило, что оно мономерно [d(NGa) = 1,97 Å]. Его ближайшим аналогом является $(CH_3)_3PGaH_3$ (т. пл. 71 °С), изоструктурный соответствующим производным бора и алюминия (интересно, что их устойчивость изменяется по ряду B > Ga ≫ ≫ Al). Взаимодействием GaH_3 и HN_3 может быть, по-видимому, получен азид галлия — $Ga(N_3)_3$. Известен также гидрохлорид галлия — $GaHCl_2$, более устойчивый в виде аддукта $(CH_3)_3NGaHCl_2$ (т. пл. 70 °С). Последний является представителем ряда бесцветных кристаллических соединений общей формулы $(CH_3)_3NGaH_{3-n}X_n$, где X — Cl, Br, I, а $n = 0 \div 3$.

49) Аналогичный диборану димерный гидрид галлия Ga_2H_6 был описан в 1942 г., как бесцветная жидкость (т. пл. —21, т. кип. 139 °С), разложение которой на элементы начинает идти выше 130 °С. Однако при проверке этих данных (в 1963 г.) они не подтвердились. Таким образом, бытовавшее в научной литературе соединение (с теоретической стороны очень интересное) было «закрыто». Не подтвердилось, по-видимому, и существование полигаллана — $(GaH_3)_x$.

50) Индиаиат лития образуется при —25 °С в эфирной среде по реакции, аналогичной образованию галлаиата, и может быть выделен в виде эфирата состава $LiInH_4 \cdot 3(C_2H_5)_2O$. Взаимодействие его в эфирной среде с $InCl_3$ ведет к образованию полимерного $(InH_3)_x$ (который постепенно выделяется из раствора после отфильтровывания LiCl). Индогидрид представляет собой белое твердое вещество, нерастворимое в воде и органических растворителях. При хранении на воздухе и под действием горячей воды он разлагается медленно, а кислотами быстро. Были получены также бораиат и алаиат индия, но оба они весьма неустойчивы (разлагаются соответственно выше —10 и —40 °С).

51) Таллаиат лития образуется при —15 °С аналогично индиаиату, но белый, очень гигроскопичный $LiTlH_4$ выделяется без эфира. Взаимодействием его в эфирной среде с $TlCl_3$ может быть получен белый, легко разлагающийся $(TlH_3)_x$. Галлаиат трехвалентного таллия устойчив лишь ниже —90 °С, а аланат и бораиат известны только в виде еще менее устойчивых смешанных солей типа $TlCl(EH_4)_2$.

52) Известны соединения формально двухвалентного галлия с Cl, Br, I, S, Se, Te. Однако исследование кристаллов $GaCl_2$ и GaS показало, что оба эти соединения димерны, причем обладают различной внутренней структурой. Хлорид Ga_2Cl_4 представляет собой соль с катионом Ga^+ и тетраэдрическим анионом $[GaCl_4]^-$ [где d(GaCl) = 2,19 Å], а сульфид Ga_2S_2 содержит катион Ga_2^{4+} [с расстоянием d(GaGa) = 2,53 Å] и анионы S^{2-}. Таким образом, в действительности галлий не двухвалентен. Для желтого Ga_2S_2 (т. пл. 970 °С) и его аналогов известны теплоты образования из элементов (*ккал/моль*): 93 (Ga_2S_2), 70 (Ga_2Se_2) и 57 (Ga_2Te_2).

53) Значительно лучше других рассматриваемых производных изучен Ga_2Cl_4, который образуется, в частности, при 150 °С по схеме: $2HGaCl_2 = H_2\uparrow + Ga_2Cl_4$. Его бесцветные кристаллы плавятся при 176 °С, а образующаяся жидкость легко переохлаж-

дается и хорошо проводит электрический ток. Выше 200 °С становится заметным разложение Ga_2Cl_4 (на $GaCl_3$ и Ga). Определение его молекулярного веса в бензоле показало, что раствор содержит молекулы Ga_2Cl_4, обладающие очень большим дипольным моментом ($\mu = 8{,}9$). Был выделен и кристаллосольват $Ga_2Cl_4 \cdot C_6H_6$. С водой Ga_2Cl_4 энергично реагирует, выделяя водород. Так как подобная же реакция имеет место и при разбавлении водой раствора Ga в небольшом количестве концентрированной HCl, очень вероятно, что раствор этот содержит Ga_2Cl_4. Из его аналогов бесцветный Ga_2Br_4 известен в двух формах, характеризующихся температурами плавления 153 и 165 °С, а желтый Ga_2I_4 плавится при 211 °С (расплав — темно-красный). Дальнейшее нагревание ведет к его разложению на GaI_3 и GaI. В солях типа $[N(CH_3)_4][Ga_2Г_6]$ (где Г — Cl, Br, I) анион имеет, по-видимому, этаноподобное строение с прямой валентной связью Ga—Ga.

54) Важнейшим представителем производных одновалентного галлия является коричнево-черный окисел Ga_2O, образующийся при нагревании Ga_2O_3 с металлическим галлием. Очистка его может быть проведена перегонкой в вакууме при 500 °С. Молекула Ga_2O характеризуется параметрами $d(GaO) = 1{,}84$ Å и $\angle GaOGa = 140°$. Теплота образования этого окисла из элементов равна 82 *ккал/моль*. При взаимодействии с серной кислотой он частично восстанавливает H_2SO_4 до H_2S. Известен также серо-черный сульфид Ga_2S, медленно разлагаемый водой и разбавленными кислотами уже на холоду. Около 1000 °С он диспропорционирует на Ga_2S_2 и Ga.

55) Из галоидных производных, помимо упоминавшихся выше, описаны $Ga[AlCl_4]$ (т. пл. 175 °С) и сольват монохлорида галлия с двумя молекулами диоксана. В индивидуальном состоянии GaCl может быть, по-видимому, получен взаимодействием Ga с хлористым водородом при 820 °С (под давлением 10 *мм рт. ст.*).

56) Хлорид двухвалентного индия может быть получен нагреванием индия до 970 °С в токе хлористого водорода (под давлением 10 *мм рт. ст.*): отгоняющаяся желтая жидкость дает при остывании бесцветные кристаллы (т. пл. 235, т. кип. 485 °С). Плотность пара в интервале 500—700 °С отвечает формуле $InCl_2$, но в жидком и твердом состояниях вещество имеет удвоенную формулу со строением $In[InCl_4]$. Водой двухлористый индий разлагается на In и $InCl_3$, причем процесс идет в две стадии: $2InCl_2 = InCl_3 + InCl$ и затем $3InCl = InCl_3 + 2In$. В то время как для $InCl_2$ вторая из них тотчас следует за первой, при действии холодной воды на $InBr_2$ (т. пл. 240, т. кип. 638 °С) разложение задерживается на первой стадии и дальше идет сравнительно медленно. Были также описаны малоустойчивый InF_2 и InI_2 (т. пл. 225 °С). Для красного сульфида (т. пл. 692), селенида (660 °С) и теллурида двухвалентного индия известны теплоты образования из элементов (*ккал/моль*): 34 (InS), 28 (InSe) и 23 (InTe). Два последних соединения обладают полупроводниковыми свойствами.

57) Хлорид одновалентного индия может быть получен пропусканием паров $InCl_2$ над нагретым In. Он известен в двух кристаллических формах: желтой, устойчивой при обычной температуре, и красной, устойчивой выше 120 °С. Около 1100 °С плотность пара отвечает формуле InCl [$d(InCl) = 2{,}40$ Å], однако при дальнейшем повышении температуры плотность пара увеличивается. Водой InCl разлагается на $InCl_3$ и In. Некоторые свойства различных хлоридов индия сопоставлены ниже:

	$InCl_3$	$InCl_2$	InCl
Теплота образования, *ккал/моль*	126	96	48
Температура плавления, °С . . .	586	235	225
Цвет { твердого	бесцв.	бесцв.	желтый
Цвет { расплавленного	желтый	желто-коричн.	темно-красный
Температура кипения, °С	498	485	609

Теплоты образования из элементов оранжево-красного InBr (т. пл. 285, т. кип. 656 °С) и коричнево-красного InI (т. пл. 365, т. кип. 712 °С) равны соответственно 42 и 28 *ккал/моль*, а $d(InГ)$ в парах — 2,54 и 2,86 Å. Ионный радиус In^+ оценивается в 1,32 Å. Интересным его производным является желтоватый $In[AlCl_4]$ (т. пл. 268 °С),

взаимодействие которого с эфиром идет по схеме $(C_2H_5)_2O + InAlCl_4 = (C_2H_5)_2OAlCl_3 + InCl$.

Реакцией по схеме $CO_2 + 2In = In_2O + CO$ при 850 °С (под давлением 10 *мм рт. ст.*) может быть получен черный окисел In_2O. В его молекуле $d(InO) = 2{,}02$ Å и $\angle InOIn = 150°$. Взаимодействие индия с сероводородом при высоких температурах ведет, по-видимому, к образованию черного In_2S. Полимерный $(InH)_x$ образуется при слабом нагревании $(InH_3)_x$ в вакууме. Он термически устойчив до 340 °С и нерастворим в обычных растворителях, а горячей водой медленно разлагается по схеме $3InH + 3H_2O = 3H_2 + In(OH)_3 + 2In$. Известно также циклопентадиенильное производное одновалентного индия — InC_5H_5, имеющее «полусэндвичевую» структуру (ср. X § 2 доп. 34) с расстояниями $d(InC) = 2{,}62$ Å. Его желтоватые летучие кристаллы устойчивы до 110 °С.

58) Теплоты образования некоторых соединений одновалентного таллия имеют следующие значения (*ккал/г-экв*):

Tl_2O	Tl_2S	Tl_2Se	Tl_2Te	TlF	TlCl	TlBr	TlI
21	10	9	4	78	49	41	30

Для молекулы Tl_2O даются значения $d(TlO) = 2{,}19$ Å и $\angle TlOTl = 131°$. На воздухе закись таллия (т. пл. 300, т. кип. 493 °С) постепенно переходит в Tl_2O_3, а с водой реагирует по уравнению: $Tl_2O + H_2O = 2TlOH + 4$ *ккал*. При упаривании растворов гидрата закиси таллия он выделяется обычно в виде кристаллогидрата $TlOH \cdot 2H_2O$. Константа основной диссоциации TlOH равна 0,33.

59) Некоторые свойства галидов TlГ сопоставлены ниже:

	TlF	TlCl	TlBr	TlI
Цвет	бесцв.	бесцв.	желтоватый	желтый
Расстояние d (TlГ), Å: в парах	2,08	2,48	2,62	2,81
Расстояние d (TlГ), Å: в кристалле		3,32	3,44	3,64
Энергия кристаллической решетки, *ккал/моль*	200	178	174	168
Температура плавления, °С	327	431	461	442
Температура кипения, °С	826	818	816	825

Содержание димерных молекул $Tl_2Г_2$ в парах при температуре кипения падает по ряду F (~60%) > Cl (~15) > Br (немного) > I (нет). Дипольные моменты в парах равны 4,44 (TlCl), 4,49 (TlBr), 4,61 (TlI), а для TlF имеются противоречивые данные (7,6 и 4,0). Силовые константы связей составляют 2,27 (TlF), 1,43 (TlCl) и 1,25 (TlBr).

60) Для TlI, кроме желтой, известна красная модификация, устойчивая выше 168 °С. Монокристаллы галогенидов TlГ (где Г — Cl, Br, I) почти не поглощают инфракрасные лучи длинных волн, что находит использование в приборах для обнаружения теплового излучения (например, ночью от человека) и ночной сигнализации. На дневном свету хлористый таллий становится фиолетовым вследствие постепенно идущего разложения на металл и галоид. Светочувствительны и другие галогениды одновалентного таллия.

61) В отличие от остальных галоидных солей Tl^+ фтористый таллий имеет сложную структуру кристаллической решетки и хорошо растворим в воде. Его концентрированный раствор показывает сильнощелочную реакцию. Константа диссоциации TlF составляет приблизительно 0,8, а TlCl — 0,2. Склонность молекул TlГ к присоединению ионов $Г^-$ очень мала и изменяется по ряду $F \ll Cl < Br < I$. Практически отсутствует у иона Tl^+ и тенденция к комплексообразованию с ионом CN^- или аммиаком. Константа диссоциации TlF в жидком HF (при 0 °С) равна 1,0, т. е. близка к ее значению для водной среды.

62) Радиус иона Tl^+ равен 1,49 Å. Приблизительные величины растворимостя яекоторых его солей при обычных условиях (*г* соли на 100 *г* H_2O) сопоставлены ниже:

F'	CN'	ClO_4'	NO_3'	CO_3''	SO_4''	ClO_3'	PO_4'''	BrO_3'	Cl'	NCS'	IO_3'	Br'	I'
400	15	12	9	5	5	4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,06	0,04	0,006

При яагревании растворимость многях солей таллия увелячивается очень сильно.

63) Малой растворимостью TlI пользуются в аяалитической химии для открытяя Tl^+. Роданид таллия (т. пл. 234 °С) дяссоциироваи столь же сяльно ($K = 0{,}14$), как и его галогениды. Желтый TlN_3 (т. пл. 334 °С) по растворимости блязок к роданиду и яе взрывчат. Нитрат и перхлорат плавятся соответственно при 206 и 501 °С. Почти иерастворимый в воде ($ПР = 7 \cdot 10^{-20}$) чериый Tl_2S (т. пл. 448, т. кип. 1367 °С) может быть получен действием сериястого аммония на растворы солей Tl^+. Кяслородом воздуха он постепеино окисляется. Известиы также Tl_2Se (т. пл. 398 °С) и Tl_2Te.

Карбояат таллия (т. пл. 273 °С) иаходит примеиеиие в стекольиой промышлеяиости при выработке сильио преломляющих свет стекол. Его термяческое разложеиие иачинается в вакууме при 230, а под давленяем CO_2 в 300 *мм рт. ст.* — пря 348 °С. Сульфат талляя (т. пл. 645 °С) широко применяется для унячтожения грызуиов и муравьев. Ацетилацетоиат талляя (т. пл. 161 °С) раствориm в беизоле, а водой гидролизуется. Известен также $Tl[AlCl_4]$ (т. пл. 308 °С).

64) Весьма характерны для таллия иекоторые комплексиые соли, в которые ои одновременио входит и как одно- и как трехвалентиый элемент. Таковы $Tl[TlГ_4]$, $Tl_3[TlГ_6]$ (где Г — Cl или Br), $Tl_5[TlI_8]$, $Tl_2[Tl(NO_3)_5]$ и др.

65) Нитрид одновалентного талляя (Tl_3N) образуется в виде чериого осадка при взаимодействии $TlNO_3$ и KNH_2 в жидком аммиаке. Вещество это крайие иеустойчиво и легко разлагается со взрывом под влияиием самых различиых виешиих воздействий (иапример, при коитакте с жидкой водой). Энергия активацяи его разложения составляет около 40 *ккал/моль*. В соприкосиовения с водяным паром Tl_3N гидролизуется на TlOH и NH_3.

66) Полимериый гядрид одновалеятного таллия образуетси при разложении $(TlH_3)_x$. Он представляет собой коричневый порошок, в отсутствие воды термячески устойчивый (распадается на элементы в вакууме лишь выше 270 °С) и яерастворимый в обычных органических растворителях. Водой $(TlH)_x$ медленно гидролнзуется по схеме $TlH + H_2O = H_2 + TlOH$. Следует отметять, что эти и приводившиеся выше литературиые даиные по гидридам $(ЭН)_x$ и $(ЭН_3)_x$ таллив и индяя вызывают сомиеияя. Были получены также $TlBH_4$ (устойчивый до 40 °С) и $TlAlH_4$ (разлагаетси уже при —80 °С). Таллий-циклопентадиеяил (TlC_5H_5) изоструктурен с аналогичным соедяиеиием иидия (доп. 57). Иитересио, что образоваиие его при взаимодействия газообразиого C_5H_6 с раствором TlOH в обычных условиях протекает количествеино (как реакция яейтрализации).

67) Няже сопоставлеиы эиергии диссоцяации газообразяых двухатомиых молекул ЭГ бора, алюмииия и элемеитов подгруппы галлия (*ккал/моль*):

	B	Al	Ga	In	Tl
F	181	158	140	123	104
Cl	118	117	114	104	88
Br	100	104	100	92	78
I		87	80	77	67

Как видно из приведеиных даиных, эиергии эти умеиьшаются по рядам B — Tl и F — I, т. е. с ростом ядериых расстояиий Э — Г. Для фторидов ЭF даются следующне ядериые расстояния в парах (Å): 1,65 (Al), 1,77 (Ga), 1,99 (In), 2,08 (Tl).

§ 5. Подгруппа скандия. Кроме непосредственных членов рассматриваемой подгруппы — *скандия, иттрия, лантана* и *актиния*, — к ней примыкают элементы атомных номеров 58—71, объединяемые под

названием лантанидов, а также элементы атомных номеров 90—103 — актиниды. И те и другие отдельно рассмотрены в § 6 и 7.

Содержание в земной коре членов подгруппы скандия изменяется следующим образом: Sc—$2 \cdot 10^{-4}$, Y—$5 \cdot 10^{-4}$, La—$2 \cdot 10^{-4}$, Ac—$5 \cdot 10^{-15}$%. Индивидуальные минералы для этих элементов не характерны и получают их обычно в качестве побочных продуктов при переработке горных пород, содержащих лантаниды и торий. Практическое использование скандия и его аналогов пока невелико, но имеет тенденцию к развитию. Химия актиния еще сравнительно плохо изучена.[1–5]

В свободном состоянии рассматриваемые элементы представляют собой серебристо-белые, довольно мягкие металлы. Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

	Sc	Y	La	Ac
Плотность, *г/см*^{3}	2,9	4,5	6,2	10,1
Температура плавления, °C	1530	1500	920	1050
Температура кипения, °C	2830	3340	3450	3200

Наиболее изученный из всех четырех элементов — лантан — проводит электрический ток почти вдвое лучше ртути. Электропроводность иттрия и скандия немного ниже.

Химическая активность лантана очень велика. Он медленно разлагает воду с выделением водорода, легко растворяется в кислотах, а при нагревании энергично реагирует со всеми типичными металлоидами. При переходе к Y и затем Sc химическая активность несколько снижается (оставаясь все же очень значительной), а актиний даже активнее лантана. В своих соединениях скандий и его аналоги трехвалентны.[6–8]

Окиси Sc, Y и La представляют собой весьма тугоплавкие белые порошки. В воде они практически нерастворимы, но легко соединяются с ней, образуя белые гидроокиси $Э(OH)_3$.

Гидроокиси скандия и его аналогов тоже почти нерастворимы. Все они имеют основной характер, довольно слабо выраженный у $Sc(OH)_3$, но по ряду Sc—Y—La быстро усиливающийся, так что $La(OH)_3$ является уже сильным основанием.[9–13]

Ионы Sc^{3+}, Y^{3+} и La^{3+} бесцветны. Из отвечающих им солей обычных кислот хлориды, нитраты и ацетаты растворимы легко; напротив, фториды, карбонаты и фосфаты малорастворимы в воде. Растворимость сульфатов по ряду Sc—La быстро уменьшается (и при повышенных температурах она меньше, чем на холоду). В соответствии с быстрым усилением основного характера гидроокисей по ряду Sc—La гидролиз солей в том же ряду сильно уменьшается.[14–37]

По химическим свойствам элементов и их соединений подгруппа скандия во многом похожа на подгруппу титана. В самой подгруппе ее средний элемент — иттрий — по химическим свойствам в общем ближе к лантану, чем к скандию.

Из обеих подгрупп третьей группы в отношении аналогии к ее типическим элементам (B, Al) при высшей положительной валентности стоит подгруппа скандия. Обстоятельство это проявляется, например, в более закономерном характере изменения теплот образования высших окислов по ряду B—La, чем по ряду B—Tl, как то видно из следующих данных (*ккал/моль* $Э_2O_3$):

Tl	In	Ga	Al	B	Al	Sc	Y	La
94	222	258	400	305	400	447	455	429

Дополнения

1) Иттрий открыт в 1794 г., лантан — в 1839, скандий — в 1879 и актиний — в 1899 г. Скандий был предсказан Д. И. Менделеевым за 8 лет до его открытия (VI § 1). По скандию и иттрию имеются монографии *.

2) Из элементов подгруппы скандия первые два являются «чистыми» (^{45}Sc и ^{89}Y). Лантан слагается из двух изотопов — ^{138}La (0,1) и ^{139}La (99,9%). Для актиния известны только радиоактивные изотопы, из которых в природе встречаются атомы ^{227}Ac (средняя продолжительность жизни 32 года).

3) В основном состоянии атомы Sc, Y, La и Ac имеют строение внешних электронных оболочек типа $nd(n+1)s^2$ (где n равно соответственно 3, 4, 5 и 6) и одновалентны. Перевод их в трехвалентные структуры типа $nd^2(n+1)s$ требует затраты 33 (Sc), 31 (Y), 8 (La) или 26 *ккал/г-атом* (Ac). Последовательные энергии ионизации (*эв*) рассматриваемых элементов сопоставлены ниже:

	Sc	Y	La	Ac
I	6,54	6,38	5,61	6,9
II	12,80	12,23	11,43	12,1
III	24,75	20,51	19,17	20

4) При последовательной ионизации атомов Sc, Y и La сперва теряются $(n+1)s^2$ электроны. Для возбуждения остающегося в ионах $Э^{2+}$ внешнего электрона с уровня nd на уровень $(n+1)s$ требуется затратить 73 (Sc^{2+}), 21 (Y^{2+}) или 39 (La^{2+}) *ккал/г-атом*. Отвечающие такому возбуждениому состоинию энергии ионизации будут, следовательно, меньше приведенных выше третьих на 3,2 (Sc), 0,9 (Y) или 1,5 *эв* (La). Напротив, у Ac первым теряется именно nd-электрон.

5) Для скандия известен редкий минерал тортвейтит $(Sc, Y)_2Si_2O_7$. В виде примеси его часто содержат вольфрамит и касситерит. Иттрий и лантан обычно встречаются в тесной смеси друг с другом, элементами семейства лантанидов и торием. Переработка всех этих минералов для выделения индивидуальных соединений Sc, Y и La очень сложна. Актиний в качестве незначительной примеси (0,06 *мг* Ac на 1000 *кг* U) постоянно содержится в урановых рудах. Свободные элементы могут быть получены восстановлением их фторидов $ЭF_3$ металлическим кальцием в атмосфере аргона.

6) Для теплот возгонки при 25 °C (*ккал/г-атом*) и энергий диссоциации молекул $Э_2$ (*ккал/моль*) даются следующие значения: 91 и 26 (Sc), 102 и 37 (Y), 103 и 58 (La). Интересно, что устойчивость однотипных молекул растет в данном случае вместе с ростом атомных размеров элементов-аналогов. Энергия диссоциации La_2 (такая же, как у Cl_2) очень велика для металла.

7) В сухом воздухе лантан тотчас покрывается голубоватой пленкой окисла, предохраняющей металл от дальнейшего окисления, а во влажном — постепенно превращается в белую гидроокись [$La(OH)_3$]. В атмосфере кислорода лантан при 450 °C воспламеняется и сгорает до окиси (La_2O_3). С азотом выше 750 °C он образует черный нитрид (LaN), легко разлагаемый водой. В хлоре и парах брома предварительно нагретый лантан сгорает, образуя соответствующие галогениды $LaГ_3$, а взаимодействие его с иодом протекает аналогично, но без выделения света. Нагретый в атмосфере водорода лантан образует серо-черный гидрид (LaH_3). Водород сильно поглощается лантаном и при обычной температуре. Со многими металлами (в частности, Pt) лантан легко сплавляется. С расплавленным Al он энергично реагирует, образуя несколько соединений с определенными температурами плавления: La_3Al_2 (700), LaAl (859), $LaAl_2$ (1414) и $LaAl_4$ (1222 °C). Теплоты образования двух последних составляют соответственно 36 и 42 *ккал/моль*.

* Коган Б. И., Названова В. А. Скандий. М., Изд-во АН СССР, 1963. 304 с.
Терехова В. Ф., Савицкий Б. М. Иттрий. М., «Наука», 1967. 159 с.

8) Нормальные потенциалы элементов подгруппы скандия (в кислой среде) равны соответственно —2,08 (Sc), —2,37 (Y), —2,52 *в* (La). Иттрий по величине потенциала равен магнию, а лантан даже более металличен.

9) Взаимодействие La_2O_3 (т. пл. 2300, т. кип. 4300 °C) с водой сопровождается значительным выделением тепла. То же в несколько меньшей степени относится к Y_2O_3 (т. пл. 2380, т. кип. 4200 °C) и Sc_2O_3 (т. пл. 2405 °C). Данные разных авторов для произведений растворимости гидроокисей $Э(OH)_3$ очень различны. По-видимому, при 25 °C наиболее надежны значения: $1 \cdot 10^{-38}$ (Sc), $2 \cdot 10^{-23}$ (Y) и $1 \cdot 10^{-18}$ (La). Константы диссоциации по схеме $ЭOH^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Э^{\cdot\cdot\cdot} + OH'$ равны $5 \cdot 10^{-13}$ (Sc) и $5 \cdot 10^{-4}$ (La).

10) Из 90% Y_2O_3 и 10% ThO_2 состоит «иттралокс» — новая прозрачная керамика с показателем преломления 1,9 и температурой плавления выше 2200 °C. Благодаря очень высокой жароустойчивости, она может быть использована при таких высоких температурах, когда обычное стекло уже непригодно. Для получения иттралокса порошковую смесь обоих окислов спрессовывают и при 1000 °C спекают, а полученную компактную массу затем шлифуют.

11) Для гидратированного иона скандия константа диссоциации по схеме $[Sc(OH_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows [Sc(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ оказалась равной $1 \cdot 10^{-5}$. Гидроокись скандия растворима в горячем концентрированном растворе NaOH. При охлаждении из раствора выделяется гидроксоскандат $Na_3[Sc(OH)_6] \cdot 2H_2O$. Около 120 °C он обезвоживается и распадается на $Na[Sc(OH)_4]$ и 2NaOH, а около 300 °C переходит в безводный скандат $NaScO_2$. Сухим путем были получены аналогичные соли $MScO_2$ для M — Li, K, Rb. Синтезированы и гидроксоскандаты щелочноземельных металлов — $M[Sc(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ (Ca, Sr) и $M_3[Sc(OH)_6]_2$ (Ca, Ba), а также $Ca(ScO_2)_2$ и $Sr(ScO_2)_2$. Таким образом, $Sc(OH)_3$ еще проявляет признаки амфотерности, но растворимые производные ее кислотной функции водой полностью гидролизуются.

12) Концентрированные растворы NaOH несколько растворяют и $Y(OH)_3$, но выделить из них аналогичные скандатам производные не удается. Гидроокись лантана со щелочами вообще не взаимодействует. Еще более основной характер имеет $Ac(OH)_3$. В кислотах все рассматриваемые гидроокиси легко растворяются, образуя соответствующие соли. Сухим путем были получены $LiYO_2$ и $LiLaO_2$.

13) При осаждении солей скандия, иттрия и лантана щелочами в присутствии H_2O_2 образуются осадки перекисных соединений состава $Э(OOH)(OH)_2 \cdot xH_2O$. Кислотами соединения эти разлагаются с выделением перекиси водорода.

14) Большинство *солей* Sc, Y и La кристаллизуется со значительным числом молекул воды. Многие из них с соответствующими солями ряда одновалентных металлов образуют комплексные соединения. Известны также и продукты присоединения к ним некоторых других веществ, например аммиака.

15) Некоторые свойства галидов $ЭГ_3$ скандия и его аналогов сопоставлены ниже:

	ScF_3	$ScCl_3$	$ScBr_3$	ScI_3	YF_3	YCl_3	YBr_3	YI_3	LaF_3	$LaCl_3$	$LaBr_3$	LaI_3
Теплота образования, *ккал/моль*	370	215	170	128	411	233	195	136	405	256	221	157
Температура плавления, °C	1530	939	965	945	1387	710	904	1000	1430	855	786	761
Температура кипения, °C		960	927	910	2220	1503	1470	1300	2330	1730	1580	1405
d (Э—Г) в парах, Å	1,91	2,32	2,47	2,68	2,04	2,47	2,63	2,80	2,22	2,60	2,75	2,98

Индивидуальные молекулы этих солей представляют собой плоские равносторонние треугольники с атомом Э в центре. В парах $LaCl_3$ было обнаружено около 1% димерных молекул.

16) Фториды Sc, Y и La выпадают в осадок при действии HF на растворы их солей. Все они (а также AcF_3) бесцветны. Константы диссоциации их ионов по схеме $ЭF^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Э^{\cdot\cdot\cdot} + F'$ равны (при 25 °C и $\mu = 0$) соответственно $8 \cdot 10^{-3}$ (Sc), $1 \cdot 10^{-5}$ (Y) и $2 \cdot 10^{-3}$ (La).

17) Интересно различное отношение YF_3, LaF_3 и AcF_3 к нагреванию на воздухе: первый переходит в оксофторид ЭОF при 500 °C, второй — при 900, а третий не переходит даже при 1000. Однако действием на AcF_3 при 1000 °C паров водного ам-

мнака может быть получен и AcOF. Аналогичным путем был получен и оксофторид скандия — ScOF, который образуется также при нагревании до 1000 °С смеси Sc_2O_3 и ScF_3.

18) К образованию комплексных фторидов в растворах склонен лишь ScF_3, для которого известны соединения типов: $M[ScF_4]$, $M_2[ScF_5]$ и $M_3[ScF_6]$. Некоторые комплексные фториды скандия легкорастворимы в воде и довольно устойчивы. Например, из раствора $(NH_4)_3[ScF_6]$ при действии NH_4OH гидроокись скандия не выделяется. Однако она выпадает при действии NaOH. Последовательные константы диссоциации фторидных ионов скандия характеризуются следующими значениями (при 25 °С и $\mu = 0{,}5$): $1 \cdot 10^{-3}$ (ScF_4'), $8 \cdot 10^{-5}$ (ScF_3), $5 \cdot 10^{-6}$ (ScF_2') и $6 \cdot 10^{-7}$ (ScF'').

Изучение безводных систем $MF—YF_3$ и $MF—LaF_3$ методом термического анализа позволило установить существование устойчивых в этих условиях комплексов K_3YF_6 (т. пл. 996), Rb_3YF_6 (1064), Cs_3YF_6 (1075) и Cs_3LaF_6 (795 °С). С фторидами других щелочных металлов соединения аналогичного состава не образуются, но сообщалось об образовании $NaLaF_4$, плавящегося при 777 °С с разложением.

19) Безводные хлориды Sc, Y и La могут быть получены нагреванием смеси соответствующего окисла с углем в токе хлора. Минимум их растворимости в концентрированной соляной кислоте падает на YCl_3. На воздухе они притягивают влагу и расплываются, а в воде (и спирте) легко растворяются. Степени гидролиза (в 0,1 н. растворах при 14 °С) составляют 0,9 ($ScCl_3$), 0,01 (YCl_3) и 0,003% ($LaCl_3$). Из растворов выделяются кристаллогидраты обычно с 6 (Sc и Y) или 7 (La) молекулами воды. При их нагревании на воздухе сперва происходит обезвоживание, а затем $ScCl_3$ переходит непосредственно в Sc_2O_3, а YCl_3 и $LaCl_3$ — в оксохлориды ЭОСl, нерастворимые в воде и устойчивые по отношению к щелочам и кислотам. Склонность к образованию комплексных солей выражена у хлоридов гораздо менее, чем у фторидов. Для констант диссоциации ионов $ЭCl^{\cdot\cdot}$ даются значения: 0,09 (Sc), 0,4 (Y) и 1,2 (La). Примером комплексного хлорида может служить K_3ScCl_6 (т. пл. 818 °С), существование которого было обнаружено по диаграмме плавкости системы $ScCl_3$—KCl. Свойства бромидов и иодидов весьма похожи на свойства хлоридов. У актиния известны все производные типов $AcГ_3$ и AcOГ, но они хуже изучены. Мало изучены и роданиды рассматриваемых элементов, а также $Y(CN)_3 \cdot 2ТГФ$.

20) Нитраты Sc, Y и La (а также Ac) легкорастворимы в воде и спирте. Из растворов $Sc(NO_3)_3$ кристаллизуется обычно с $4H_2O$, соли Y и La — с $6H_2O$. На воздухе эти кристаллогидраты расплываются. При нагревании они переходят в основные соли и затем в соответствующие окиси. У лантана такой переход начинается около 400 °С, а заканчивается лишь при 780 °С. Для константы диссоциации иона $LaNO_3^{\cdot\cdot}$ дается значение $K = 0{,}8$. С нитратами щелочных металлов $La(NO_3)_3$ образует хорошо кристаллизующиеся двойные соли типа $M_2[La(NO_3)_5]$.

21) Сульфаты Sc, Y и La кристаллизуются соответственно с 6, 8 и 9 H_2O. Нагревание ведет сначала к их обезвоживанию, а затем к постепенному отщеплению SO_3. Однако последнее происходит лишь при высоких температурах, причем по ряду Sc—Y—La прочность связи с SO_3 возрастает (при 900 °С давление пара составляет соответственно 11, 3 и 2 *мм рт. ст.*). Поэтому полный перевод сульфата лантана (и иттрия) в окись путем накаливания осуществить трудно.

Растворимость сульфатов составляет при обычных условиях около 40 (Sc), 10 (Y) или 2 (La) *г* на 100 *г* H_2O. С повышением температуры она сильно уменьшается [например, до 0,1 *г* на 100 *г* H_2O для $Y_2(SO_4)_3$ при 200 °С]. Константы диссоциации ионов $YSO_4^{\cdot}$ и $LaSO_4^{\cdot}$ оцениваются соответственно в $3 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$.

22) Сульфаты скандия и его аналогов способны образовывать комплексные соединения, главным образом типов $M[Э(SO_4)_2]$ и $M_3[Э(SO_4)_3]$. В кристаллическом состоянии были получены также свободные комплексные кислоты типа $H_3[Э(SO_4)_3]$. Раствор $Sc_2(SO_4)_3$ сравнительно плохо проводит электрический ток, причем при его электролизе значительная часть скандия передвигается к аноду. С другой стороны, из отношения раствора $Sc_2(SO_4)_3$ к различным реактивам (несколько иного, чем остальных

солей скандия) можно заключить, что ионов $Sc^{...}$ в нем сравнительно немного. Все это, вместе взятое, заставляет предполагать, что раствор сульфата скандия в действительности содержит комплексные соли типа, например, $Sc[Sc(SO_4)_2]_3$.

23) Нормальные карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ скандия и его аналогов могут быть получены лишь в присутствии избытка CO_2. Растворимость карбонатов иттрия и лантана равна соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Прв действии Na_2CO_3 или K_2CO_3 на растворы солей рассматриваемых элементов осаждаются их основные карбонаты $Э(OH)CO_3 \cdot xH_2O$. В избытке осадителя соль скандия растворяется довольно легко, иттрия — труднее, а лантана — лишь при применении концентрированного раствора. Растворение обусловлено образованием комплексов, главным образом типа $M[Э(CO_3)_2]$, некоторые из которых, например $K[Sc(CO_3)_2] \cdot H_2O$ или $Na[La(CO_3)_2]$, были получены и в кристаллическом состоянии. При нагревании безводных карбонатов они отщепляют CO_2, причем легкость такого отщепления по ряду Sc—Y—La уменьшается.

24) Фосфаты скандия и его аналогов почти нерастворимы в воде (и труднорастворимы в кислотах). Для самого скандия особенно характерен пирофосфат ($ScHP_2O_7 \cdot 3H_2O$). Ортофосфат иттрия (YPO_4) встречается в природе (минерал ксенотим). Для $LaPO_4$ было найдено ПР $= 4 \cdot 10^{-23}$. Фосфат актиния получен как в форме кристаллогидрата $AcPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, так и в безводном состоянии.

25) Ацетаты Sc и его аналогов легко растворимы в воде. При действии на их растворы аммиака выделяются основные ацетаты, которые могут быть получены в виде гелей. Интересным свойством такого геля основного ацетата лантана является образование им с иодом синего окрашивания, аналогичного тому, которое дает крахмал. Это иногда используется для открытия La.

26) Оксалаты Sc, Y и La выпадают при действии щавелевой кислоты на нейтральные или слабокислые растворы их солей первоначально в виде творожистых осадков, которые постепенно становятся кристаллическими (соответственно с 6, 9 и 10 H_2O). Растворимость их в воде очень мала: 0,74 (Sc), 0,10 (Y) и 0,06 *г* (La) на 100 *г* H_2O при 25 °C. Интересно, что в нормальной серной кислоте изменение растворимости (*г* на 100 *мл*) имеет противоположное направление: 0,12 (Sc), 0,17 (Y) и 0,40 (La). Для констант диссоциации ионов $ЭC_2O_4^-$ были найдены значения: $1 \cdot 10^{-7}$ (Sc), $3 \cdot 10^{-7}$ (Y) и $5 \cdot 10^{-5}$ (La).

27) Значительные количества оксалатов иттрия, и особенно скандия, растворяются в горячих концентрированных растворах щавелевокислых солей натрия, калия и аммония. При охлаждении таких растворов из них осаждаются комплексы состава $M_3[Э(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$. Оксалат лантана в растворах других оксалатов почти не растворяется. На различной растворимости оксалатов Sc, Y, La и элементов семейства лантаноидов в горячем концентрированном растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ основан один из методов их разделения.

28) Для всех трех элементов характерны их кристаллические циклопентадиенилы — желтый $Sc(C_5H_5)_3$ (т. пл. 240 °C), бледно-зеленый $Y(C_5H_5)_3$ (т. пл. 295 °C) и бесцветный $La(C_5H_5)_3$ (т. пл. 395 °C). По-видимому, они имеют ионную структуру.

29) Довольно характерны для элементов подгруппы скандия также их растворимые во многих органических растворителях кристаллические ацетилацетонаты $Э(C_5H_7O_2)_3$. Плавящаяся при 187 °C соль скандия очень малорастворима в воде и настолько устойчива, что может быть даже перегнана в вакууме без разложения.

30) Сульфиды Sc, Y и La могут быть получены непосредственным синтезом из элементов, а также накаливанием их хлоридов или окислов в токе H_2S. Теплоты образования из элементов Sc_2S_3, Y_2S_3 (т. пл. 1600) и La_2S_3 (2750 °C) равны соответственно 234, 276 и 307 *ккал/моль*. Для La_2S_3 дается значение ПР $= 2 \cdot 10^{-13}$. В отличие от этих желтых сульфидов Ac_2S_3 имеет черную окраску. Для иттрия и лантана довольно характерны полисульфидные производные типа $Э_2S_4$, оксосульфиды — белый Y_2O_2S (т. пл. 2120) и желтый La_2O_2S (1940 °C) — и оксоселениды $Э_2O_2Se$. Были также получены фиолетовый Sc_2Se_3, черный Sc_2Te_3, серый Y_2Se_3 и красный La_2Se_3. Для лан-

тана известно несколько теллуридов разного состава. Они являются полупроводниками *n*-типа.

31) Нитриды Sc, Y и La отвечают составу ЭN и кристаллизуются по типу поваренной соли [d(LaN) = 2,65 Å]. Теплоты их образования из элементов равны 68 (Sc), 71 (Y) и 72 *ккал/моль* (La). Все они очень устойчивы по отношению к нагреванию. Например, ScN плавится при 2650 °C без разложения. В компактном состоянии он устойчив по отношению не только к воде (даже кипящей), но также к серной кислоте и растворам щелочей. Отмечалось, что LaN обладает металлической проводимостью. Из фосфидов известны ScP и LaP, кристаллизующийся по типу NaCl [d(LaP) = 3,01 Å]. Были получены и аналогичные по структуре LaAs (d = 3,06), LaSb (d = 3,24) и LaBi (d = 3,28 Å).

32) Карбиды скандия и его аналогов могут быть получены накаливанием их окислов с избытком углерода. Наиболее типичны для иттрия и лантана желтые YC_2 (т. пл. 2300) и LaC_2 (т. пл. 2360 °C). Они имеют кристаллическую структуру типа CaC_2 (рис. X-5), т. е. слагаются, по-видимому, из ионов $Э^{2+}$ и C_2^{2-}. Исследование LaC_2 показало, что d(CC) = 1,28 Å, а сам карбид, в отличие от CaC_2, очень хорошо проводит электрический ток (примерно так же, как металлический лантан). Возможно поэтому, что его строение отвечает в действительности схеме $La^{3+} + C_2^{2-} + e$. Карбид состава La_2C_3 (т. пл. 1415 °C с разл.) имеет иную кристаллическую структуру, но тоже содержит ионы C_2^{2-} [d(CC) = 1,32 Å]. Его электропроводность примерно вдвое меньше, чем у LaC_2. Для иттрия, кроме YC_2, были получены Y_2C_3 (т. пл. 1800) и YC (т. пл. 1950 °C). Все эти карбиды в порошкообразном состоянии легко разлагаются водой, причем получается сложная смесь углеводородов (в которой для LaC_2 около 65% приходится на ацетилен). Для скандия известны карбиды состава ScC и Sc_4C_3.

33) В принципе простейшим методом получения силицидов скандия и его аналогов является их прямой синтез из элементов. Были описаны ScSi, Sc_3Si_5, YSi, Y_5Si_3, YSi_2, LaSi и $LaSi_2$. Оба силицида типа $ЭSi_2$ плавятся около 1520 °C.

34) Из боридов существуют, по-видимому, ScB_2 (т. пл. 2250), ScB_{12}, YB_2, YB_4, YB_6 (т. пл. 2300), YB_{12}, LaB_6 (т. пл. 2100 °C). Несколько противоречивы данные относительно ScB_6, YB_3, LaB_3, LaB_4 и LaB_{12}. Обладающий сравнительно малой работой выхода электрона (2,66 *эв*) LaB_6 находит использование в качестве катода мощных электронных пушек.

35) Для всех элементов подгруппы скандия известны серочерные гидриды типа $ЭH_2$. Теплоты образования YH_2 и LaH_2 равны соответственно 44 и 50 *ккал/моль*. Оба эти элемента дают и более богатые водородом гидриды типа $ЭH_3$. Интересно, что устойчивый в атмосфере водорода до 300 °C LaH_3 (теплота образования около 60 *ккал/моль*) обладает полупроводниковым характером электропроводности. Как видно из рис. XI-43, по мере насыщения лантана водородом плотность гидрида последовательно уменьшается до состава LaH_2, а при дальнейшем переходе к LaH_3 вновь несколько возрастает. Последнее обусловлено заполнением атомами водорода вакантных мест в решетке LaH_2. Вместе с тем было показано, что в обоих гидридах лантан трехвалентен, т. е. при переходе от LaH_2 к LaH_3 происходит замена связей La—La на связи La—H. В виде кристаллосольвата с тетрагидрофураном для иттрия был получен боранат — $Y(BH_4)_3$.

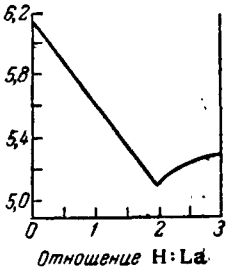


Рис. XI-43. Плотность в системе La—H (*г/см*³).

36) Помимо гидридов $ЭH_2$ известны еще некоторые производные формально двухвалентных Sc, Y и La. Например, в системе $ScCl_3$—Sc было установлено образование черного $ScCl_2$ (т. пл. 806 °C с разл.), а при сплавлении LaI_3 с металлическим лантаном образуется LaI_2 (т. пл. 825 °C с разл.). Для иттрия получен красный YS (т. пл. 2040), а для лантана — желтые LaS (2330 °C), LaSe и LaTe. Теплота образования LaS из элементов равна 113, а энергия диссоциации его газообразной молекулы на атомы — 137 *ккал/моль*.

Все эти вещества (подобно гидридам $ЭH_2$) обладают высокой электропроводностью, что заставляет предполагать наличие в них не ионов $Э^{2+}$, а ионов $Э^{3+}$ и свободных электронов. Сульфиды и их аналоги кристаллизуются по типу NaCl с $d(YS) = 2{,}73$, $d(LaS) = 2{,}92$, $d(LaSe) = 3{,}02$ и $d(LaTe) = 3{,}20$ Å. На воздухе они медленно окисляются. Сообщалось также о получении (восстановлением Sc_2O_3 водородом при 1800 °C) серой ScO, тоже кристаллизующейся по типу NaCl [$d(ScO) = 2{,}27$ Å].

37) Производные со степенью окисления ноль известны для скандия и иттрия в виде комплексов с дипиридилом состава $Sc(Dipy)_3$ и $Y(Dipy)_3$. Черные кристаллы последнего из них сольватированы тремя молекулами тетрагидрофурана.

§ 6. Семейство лантанидов. В предыдущем параграфе уже отмечалось, что непосредственно к лантану примыкают 14 родственных друг другу элементов, объединяемых под названием *семейства лантанидов*. Членами последнего являются:

Церий	Празеодим	Неодим	Прометий	Самарий	Европий	Гадолиний
58 2	*59* 2	*60* 2	*61* 2	*62* 2	*63* 2	*64* 2
9	8	8	8	8	8	9
Ce 19	**Pr** 21	**Nd** 22	**Pm** 23	**Sm** 24	**Eu** 25	**Gd** 25
18	18	18	18	18	18	18
8	8	8	8	8	8	8
140,12 2	140,9077 2	144,24 2	[145] 2	150,4 2	151,96 2	157,25 2

Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Иттербий	Лютеций
65 2	*66* 2	*67* 2	*68* 2	*69* 2	*70* 2	*71* 2
8	8	8	8	8	8	9
Tb 27	**Dy** 28	**Ho** 29	**Er** 30	**Tm** 31	**Yb** 32	**Lu** 32
18	18	18	18	18	18	18
8	8	8	8	8	8	8
158,9254 2	162,50 2	164,9304 2	167,26 2	168,9342 2	173,04 2	174,97 2

Как видно из данных таблицы, два внешних электронных слоя в атомах почти всех лантанидов построены однотипно, а основное изменение претерпевает третий слой, число электронов которого при переходе от La к Lu возрастает с 18 до 32. Так как химические свойства элементов связаны со структурой главным образом внешних электронных слоев, изменение числа электронов в третьем слое отражается на них довольно слабо. В связи с этим *все лантаниды по свойствам похожи друг на друга* и являются как бы членами «гомологического ряда» лантана.[1–3]

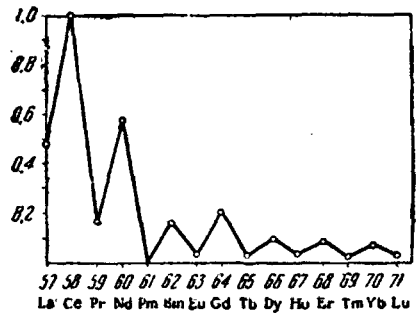


Рис. XI-44. Относительное содержание лантанидов в земной коре.

В природе лантаниды очень рассеяны и встречаются всегда смешанными друг с другом, лантаном и иттрием. Их относительное содержание в земной коре показано на рис. XI-44 (за единицу принято содержание церия — 0,0005%). Как видно из рисунка, лантаниды с нечетными положительными зарядами ядер менее распространены в природе, чем их ближайшие соседи с четными. Несмотря на то, что содержание почти всех лантанидов в земной коре больше, чем таких «обычных» элементов, как, например, I и Hg,

их практическое использование еще сравнительно мало. Одной из причин этого является трудность отделения рассматриваемых элементов друг от друга.[4–6]

В свободном состоянии лантаниды (общее обозначение Ln) представляют собой типичные металлы, по большинству свойств сходные с лантаном (Ce—Eu) или иттрием (Gd—Lu). Все они, как правило, *трехвалентны*. Церий, кроме того, дает ряд соединений, в которых он четырехвалентен. Меньшее значение имеют производные четырехвалентных Pr и Tb, а также двухвалентных лантанидов, наиболее характерные для европия. Валентности лантанидов и их ближайших соседей по шестому периоду наглядно сопоставлены на рис. XI-45 (относительные размеры точек дают грубую оценку характерности того или иного валентного состояния для данного элемента).[7–10]

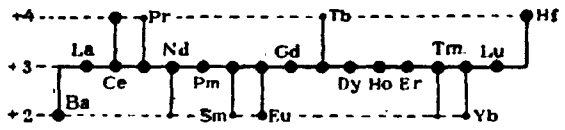


Рис. XI-45. Характерные валентности лантаиндов и их ближайших соседей.

Ионы $Э^{3+}$ у Ce, Gd, Tb, Yb и Lu бесцветны, остальные же имеют характерные цвета или оттенки: Pm, Eu и Er — розовый, Sm, Dy и Ho — желтый, Pr и Tm — зеленый, Nd — красно-фиолетовый. Такова же в большинстве случаев и окраска гидратированных ионов $Э^{3+}$. Исключением является розовый Nd^{3+}, характер светопоглощения которого в разбавленном (1 *г/л*) растворе виден из рис. XI-46.[11]

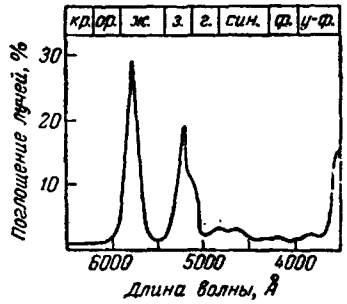


Рис. XI-46. Светопоглощение раствора $Nd(ClO_4)_3$.

Окиси лантанидов ($Э_2O_3$) представляют собой тугоплавкие порошки, нерастворимые в воде, но энергично присоединяющие ее с образованием гидроокисей. Цвет их почти совпадает с окраской свободных ионов.

Гидроокиси $Э(OH)_3$ в воде почти нерастворимы. Все они имеют основной характер. По степени его выраженности гидроокиси лантанидов можно расположить в ряд, совпадающий с рядом ионных радиусов тех же элементов:

	Ослабление основных свойств $Э(OH)_3$ →													
Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Радиус иона, Å . .	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	0,83
		Уменьшение радиуса иона $Э^{3+}$ →														

Положение $Y(OH)_3$ в этом ряду — между гидроокисями Dy и Ho — также соответствует значению радиуса Y^{3+} (1,06 Å). С точки зрения рассматривавшихся ранее представлений (V § 5) подобная зависимость свойств $Э(OH)_3$ от радиусов ионов $Э^{3+}$ вполне понятна. Цвет их совпадает с окраской этих ионов. В соответствии со своим основным характером гидроокиси лантанидов нерастворимы в щелочах, но легко реагируют с кислотами.[12–14]

Как видно из приведенных выше данных, переход по ряду лантанидов от Ce к Lu сопровождается последовательным уменьшением радиуса ионов $Э^{3+}$ от 1,18 до 0,99 Å. Это «лантанидное сжатие» отражается на многих свойствах соединений не только самих лантанидов,

но и следующих за ними в периодической системе элементов (Hf, Ta, W и др.).

Соли лантанидов очень похожи по свойствам на соответствующие соли La и Y. Для некоторых из них характерны иные цвета, чем для ионов $Э^{3+}$. Например, $Pm(NO_3)_3$ имеет розовую, но $PmCl_3$ — желтую окраску. [15—38]

Важным отличием *церия* от остальных лантанидов является устойчивость его высшего окисла и некоторых производных последнего. Белая двуокись церия (CeO_2) образуется при накаливании на воздухе как самого металла, так и его солей. Отвечающая ей гидроокись $Ce(OH)_4$ представляет собой желтый студенистый осадок. Ее основные свойства выражены слабее, чем у $Sc(OH)_3$. В щелочах $Ce(OH)_4$ почти нерастворима, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли. [39—47]

Ион Ce^{3+} имеет оранжевую окраску. *Соли* четырехвалентного церия в растворе сильно гидролизованы. Если в щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного (уже кислородом воздуха), то в кислой производные четырехвалентного церия малоустойчивы и являются сильными окислителями. Взаимодействие $Ce(OH)_4$ со способными окисляться кислотами ведет к образованию солей трехвалентного церия. В связи с этим число известных производных четырехвалентного церия довольно ограниченно. [48—56]

Хотя четырехвалентность церия в некоторых его соединениях и создает этому элементу несколько особое положение среди других лантанидов, однако в целом последние проявляют исключительно близкое сходство с элементами подгруппы скандия, закономерно укладываясь по большинству свойств между лантаном и скандием. [57—65]

Дополнения

1) Годы открытия отдельных элементов семейства лантанидов сопоставлены ниже:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1804	1885	1885	1947	1879	1896	1880	1843	1886	1879	1843	1879	1878	1907

2) По изотопному составу рассматриваемые элементы довольно различны. Самый распространенный лантанид — *церий* — слагается из четырех изотопов с массовыми числами 136 (0,2), 138 (0,3), 140 (88,4) и 142 (11,1%). *Празеодим, тербий, гольмий* и *тулий* являются «чистыми» элементами (^{141}Pr, ^{159}Tb, ^{165}Ho, ^{169}Tm), *европий* и *лютеций* имеют по два изотопа, *эрбий* — 6, а *неодим, самарий, гадолиний, диспрозий* и *иттербий* — по 7 изотопов.

3) *Прометий* стабильных изотопов не имеет, и земная кора содержит лишь ничтожные следы его радиоактивных изотопов. Из них наиболее долговечен ^{145}Pm, а наиболее обычен получаемый в качестве побочного продукта при работе ядерных реакторов ^{147}Pm. Средняя продолжительность жизни атомов первого изотопа составляет 26 лет, а второго — 3,6 года. Последний был недавно выделен и из урановой руды (содержавшей в килограмме лишь $4 \cdot 10^{-15}$ *г* ^{147}Pm).

4) Важнейшим для технологии лантанидов минералом является т. н. монацитовый песок, представляющий собой, в основном, смесь фосфатов лантанидов (главным образом Ce), лантана и иттрия, но содержащий также более или менее значительные примеси ThO_2, ZrO_2, SiO_2 и т. д. Его промышленная переработка довольно сложна. Однако получение соединений индивидуальных лантанидов уже технологически освоено. По элементам этого семейства (включая также Sc, Y и La) имеется обширная монография *, а по методам их разделения — обзорная статья **.

* Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. В 2-х т. Томск. Изд-во Томского Гос. ун-та. Т. I. 1959. 584 с.; Т. II, 1961. 801 с.

** Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., Успехи химии, 1955, № 3, 260.

5) В элементарном состоянии лантаниды могут быть получены восстановлением их окислов, фторидов или хлоридов более активными металлами (Ca и др.) или электролизом расплавленных хлоридов. Частично восстановление хлоридов $ЭCl_3$ до металлов происходит также под длительным действием водорода при 800 °C, причем наблюдается определенная закономерность: легкость восстановления возрастает по всему ряду лантанидов от лантана к лютецию (равно как и по ряду La—Y—Sc). Исключениями являются Sm, Eu и Yb, дающие дихлориды.

6) Вследствие трудностей разделения лантанидов, из монацитового песка долго вырабатывалась лишь их смесь друг с другом, лантаном и иттрием — т. н. м и ш-м е т а л л, находивший ограниченные применения в металлургии, при изготовлении «кремней» для зажигалок и т. д. В настоящее время все более широкое использование находят и н д и в и д у а л ь н ы е лантаниды и их соединения. Оказалось, например, что небольшие добавки церия повышают прочность марганцевых сталей, подобные же добавки неодима увеличивают пластичность магниевых сплавов, а гадолиний, самарий, европий и диспрозий являются металлами, наиболее эффективно защищающими от излучений ядерных реакторов.

7) Элементы семейства лантанидов являются серебристо-белыми металлами, но на воздухе они более или менее быстро приобретают серый или слабо-желтый оттенок. Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Плотность, *г/см*³	6,8	6,7	7,0	7,2	7,5	5,3	7,8	8,2	8,4	8,7	9,0	9,2	7,0	9,8
Температура плавления, °C .	798	935	1016	1168	1072	826	1312	1356	1407	1470	1522	1545	816	1675
Температура кипения, °C . .	3260	3210	3130		1750	1600	3230	3040	2335	2570	2510	1730	1190	3315

Электропроводность этих металлов, как правило, близка к электропроводности ртутя. Интересным исключением является Yb, электропроводность которого примерно в 3 раза выше, чем других лантанидов. По относительной (Au = 1) стоимости металлов на мировом рынке (1960 г.) они образуют три группы с коэффициентами 0,2 (Ce, Pr, Nd), 0,5 (Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) и 2,5 (Eu, Tb, Tm, Lu).

8) Как видно из рис. XI-47, плотности и температуры плавления Eu и Yb резко отклоняются от общего хода этих констант по семейству лантанидов. Причины такого отклонения полностью не выяснены, но могут быть, по-видимому, намечены. Оба элемента характеризуются впервые именно у них достигаемым заполнением всех 7 квантовых ячеек 4*f*-слоя единичными электронами (Eu) или их парами (Yb). Заполненные таким образом слои обладают повышенной устойчивостью, поэтому использование третьего валентного электрона у Eu и Yb по сравнению с другими лантанидами затруднено. Если металлическое состояние большинства лантанидов можно схематически представить себе слагающимся из $Э^{3+} + 3e$, то для Eu и Yb оно соответственно выразилось бы как $Э^{2+} + 2e$. Отсюда и меньшие плотности (так как по объему $Э^{2+} > Э^{3+}$) и более низкие температуры плавления (так как связи $Э^{3+} + 3e$ прочнее связей $Э^{2+} + 2e$). Действительно, по рассматриваемым свойствам Eu и Yb приближаются к своему двухвалентному соседу — барию (плотность 3,5 *г/см*³, температура плавления 710 °C). Подобно барию, они способны растворяться в жидком аммиаке (с образованием голубых растворов), тогда как другие лантаниды в нем не растворяются. Из растворов могут быть выделены похожие по виду на бронзу аммиакаты $Э(NH_3)_6$.

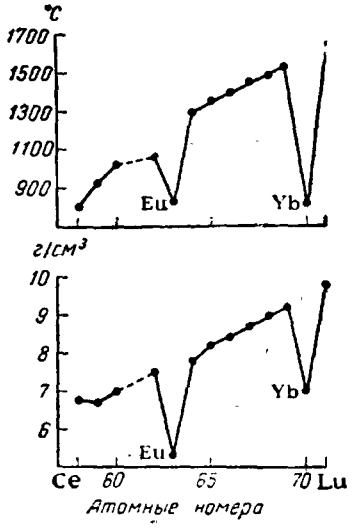


Рис. XI-47. Плотность и температура плавления лантанидов.

9) Для некоторых лантанидов известны аллотропические формы, как правило, имеющие раалнчные кристаллические структуры. В частности, это относится к церию, у которого таких форм четыре. Особый интерес представляет регистрируемый по скачку объема (рис. XI-48) и относительного электросопротивления (рис. XI-49) аллотропический переход церия под давлением в 7 тыс. *ат*, ндущнй без изменения типа кристаллической решетки. Он обусловлен, по-видимому, переходом 4*f*-электрона на уровень 5*d*, т. е. измененнем электроиного строения атома церия и его валентного состояния в металле (от Ce^{3+} к Ce^{4+}). Подобным же образом наложение нзбыточного давления на европий сперва (до 35 тыс. *ат*) повышает его температуру плавления (до 995 °С), а затем нновь ее снижает, хотя кристаллическая структура металла при этом не изменяется. Энергия диссоциации молекулы Ce_2 в парах — 65 *ккал/моль* — даже больше, чем у лантана (§ 5 доп. 6).

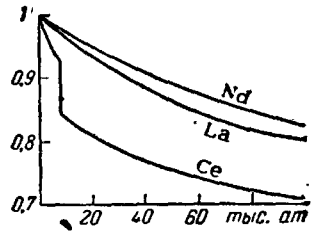


Рис. XI-48. Влияние давления на относительный объем.

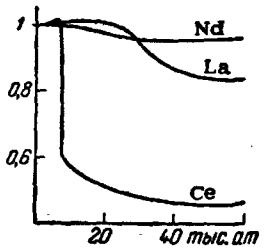


Рис. XI-49. Влияние давления на относительное электросопротивление.

10) Соответствующие переходу $Э^{+3} + 3e = Э$ (в кислой среде) нормальные потенциалы лантанндов лежат в пределах от —2,47 до —2,25 *в*. Следовательно, по металличности лантаниды близки к магнию ($E_0 = -2{,}37$ *в*). По мере роста атомного номера подвижность их гидратированных ионов $Э^{3+}$ уменьшается.

11) Безводные ноны $Э^{3+}$ многих лантанидов могут быть, подобно Cr^{3+} в рубине, использованы для возбуждения лазерного излучения (§ 2 доп. 28). Характерные длины генерируемых ими волн сопоставлены ннже (*мк*):

Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
1,05	1,06	0,61	0,31	2,35	2,05	1,61	1,91	1,02

Как видно из приведенных данных, в области виднмого света работает только Eu^{3+} (оранжевые лучн), тогда как Gd^{3+} дает ультрафиолетовое излучение, а остальные перечисленные лантаниды — инфракрасное.

12) Подобно лантану, рассматриваемые элементы энергично соединяются с металлондамн, в частности с кислородом. Теплоты образования их окнслов $Э_2O_3$ сопоставлены ннже (*ккал/моль*):

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
429	436	432	428	434	436	434	437	446	450	454	451	434	449

Отсутствие закономерного изменення этих величин по семейству обусловлено, вероятно, недостаточной надежностью нмеющихся даниых (определявшихся разнымн авторами и на образцах различной чнстоты). Церий воспламеняется в сухом кислороде уже при 320 °С, причем сразу образует CeO_2, тогда как Ce_2O_3 (т. пл. 1692 °С) может быть получен только очень сильным накаливанием CeO_2 в токе водорода.

13) Плотность окнслов $Э_2O_3$ довольно закономерно нарастает при переходе от Ce_2O_3 (6,85) к Lu_2O_3 (9,4 *г/см*^{3}). В том же направленни уменьшается относительная растворимость гндроокисей $Э(OH)_3$ в воде [растворнмость $La(OH)_3$ составляет приблизительно 0,00001 *моль/л*]:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Er	Tm	Lu
1	0,61	0,69	0,35	0,26	0,18	0,10	0,08	0,06

По другим данным, величины $-\lg ПР$ для рассматриваемых гидроокисей $Э(OH)_3$ имеют следующие значения:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
18,9	20,1	21,1	21,5	21,8	22,1	22,5	22,7	22,9	23,1	23,2	23,3	23,5	23,6	23,7

Путем длительного нагревания до 200 °С их взвесей в 7 н. растворе NaOH эти гидроокиси могут быть получены в кристаллическом состоянии. Известные значения теплот образования из элементов таких кристаллических гидроокисей сопоставлены ниже (*ккал/моль*):

$Pr(OH)_3$	$Nd(OH)_3$	$Sm(OH)_3$	$Gd(OH)_3$	$Dy(OH)_3$
361	360	359	358	356

В отличие от окислов здесь уже заметно медленное, но закономерное изменение величин. Обезвоживание рассматриваемых гидроокисей $Э(OH)_3$ облегчается по мере уменьшения радиуса иона $Э^{3+}$. Сухим путем для ряда лантанидов были получены производные типа $МЭО_2$ (где М — Li или Na), формально отвечающие кислотной функции гидроокисей. По гидроокисям лантанидов (а также Sc, Y и La) имеется обзорная статья *.

14) Для ряда лантанидов (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Lu) было установлено существование нестойких перекисных производных. Основными их типами являются, по-видимому, $Э_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $Э_2O_5 \cdot 2H_2O$. При переходе от La к Lu легкость образования перекисей, в общем, возрастает.

15) Из *галоидных* солей лантанидов ($ЭГ_3$) фториды малорастворимы в воде. Теплоты образования CeF_3 и PrF_3 равны соответственно 410 и 402 *ккал/моль*. Практическое значение имеет главным образом CeF_3, применяемый в производстве углей для дуговых ламп (его добавка резко повышает яркость свечения). При сильном нагревании на воздухе фториды $ЭF_3$ переходят сперва в оксофториды ЭОF, а затем в соответствующие окиси. В расплавах они образуют с фторидами щелочных металлов комплексы типа $M_3[ЭF_6]$, устойчивость которых возрастает по мере уменьшения радиуса Э и увеличения радиуса М. Были получены также комплексные фториды состава $NaЭF_4$. Для константы диссоциации иона GdF^{++} дается значение $1 \cdot 10^{-4}$. По фторидам лантанидов имеется обзорная статья **.

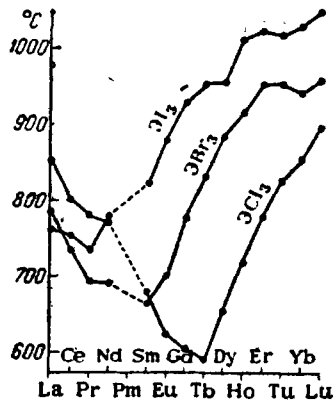


Рис. XI-50. Температуры плавления $ЭГ_3$.

16) Ниже сопоставлены значения теплот образования галидов $ЭГ_3$ (*ккал/моль*):

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Cl	256	253	252	246	244	239	240	237	236	233	229	229	230	228	215
Br	221	218	215	212	207	205	203	200	197		191	190	194		170
I	157	156	153	150	149	152	148	147	144	142	140	138	130	133	128

Как видно из приведенных данных, теплоты образования, в общем, довольно последовательно снижаются по мере уменьшения радиусов лантанидных ионов. Строение молекул $ЭГ_3$ (в парах) установлено на примере иодида: они представляют собой плоские треугольники с атомом Nd в центре и ядерными расстояниями Nd—Г, равными 2,22 (F), 2,58 (Cl), 2,72 (Br) и 2,94 Å (I).

17) Интересен своеобразный ход изменения температур плавления галогенидов $ЭГ_3$. Как видно из рис. XI-50, при переходе по ряду I—Br—Cl минимум темпе-

* Аксельруд Н. В., Успехи химии, 1963, № 7, 800.

** Бацанова Л. Р., Успехи химии, 1971, № 6, 945.

ратуры плавления смещается от Pr к Sm и затем к Tb, а у фторидов (температуры плавления которых довольно последовательно снижаются от 1365 у CeF_3 до 1320 у LuF_3) этот минимум приходится на лютеций, т. е. смещается еще далее. Причины этого не ясны. Для температур кипения даются следующие значения (°C):

2150 (CeF_3) 1674 ($CeCl_3$) 1645 ($PrCl_3$) 1648 ($NdCl_3$) 1508 ($ErCl_3$)

18) Хлориды, бромиды и иодиды рассматриваемых элементов хорошо растворимы не только в воде, но и в низших спиртах. Интересно при этом, что растворимость $CeCl_3$ и $NdCl_3$ в нормальном пропиловом спирте оказалась гораздо большей, чем в изопропиловом. Из водных растворов выделяются кристаллогидраты $ЭГ_3 \cdot nH_2O$ (где чаще всего $n = 6$). Нагреванием таких кристаллогидратов были получены оксохлориды ЭОСl. В расплавах или неводных средах могут образовываться некоторые комплексные производные галогенидов $ЭГ_3$. Например, в расплавах установлено образование K_3GdCl_6 (т. пл. 825) и K_3DyCl_6 (т. пл. 790 °C), а нерастворимый в эфире $CeBr_3$ дает с LiBr растворимый комплекс Li_3CeBr_6. Константы диссоциации ионов $ЭCl^{\cdot}$ имеют порядок единицы и от Ce к Lu несколько возрастают. Интересно, что с изменением природы Ln^{3+} растворимость $LnCl_3$ в воде меняется мало, тогда как в концентрированной соляной кислоте она по направлению от Ce к Lu резко уменьшается.

19) Хорошо растворимые в воде роданиды лантанидов $Э(NCS)_3$ кристаллизуются с $7H_2O$ (La, Ce — Nd) или $6H_2O$ (Y, Sm — Lu). Константы диссоциации ионов $ЭNCS^{\cdot\cdot}$ (где Э — Nd, Eu) имеют порядок 0,2. В виде кристаллосольватов с тетрагидрофураном состава $Ln(CN)_3 \cdot 2ТГФ$ были получены и цианиды некоторых лантанидов. Водой они полностью гидролизуются.

20) Нитраты $Э(NO_3)_3$ кристаллизуются обычно с 4, 5 или $6H_2O$. При нагревании кристаллогидратов они сравнительно легко разлагаются (причем некоторые предварительно плавятся) с образованием основных солей, а при более высоких температурах — окисей металлов. Термическая устойчивость нитратов по ряду Ce—Lu в общем понижается. Они хорошо растворимы в воде (и спирте), причем от Ce к Gd растворимость несколько снижается, а затем от Gd до Lu вновь повышается. Ионы $ЭNO_3^{\cdot\cdot}$ в растворах сильно диссоциированы (константы диссоциации имеют порядок единицы).

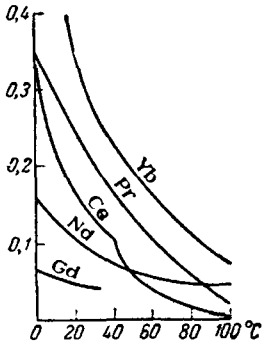


Рис. XI-51. Растворимость сульфатов лантанидов (*моль/л* H_2O).

Из комплексных солей для нитратов наиболее характерен тип $M^I_2[Э(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$ или $M^{II}[Э(NO_3)_5] \cdot 4H_2O$, где M^I и M^{II} соответственно одно- или двухвалентный металл. Устойчивость таких комплексных солей при переходе от Ce к Lu, в общем, понижается. Практическое применение находит главным образом $Ce(NO_3)_3$ (в производстве сеток для керосинокалильных ламп).

21) Безводные сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ представляют собой гигроскопичные порошки. В холодной воде большинство из них хорошо растворимо. Так, при 25 °C растворимость сульфатов приводимых ниже элементов составляет (*г* на 100 *г* H_2O):

Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Ho	Er	Yb
5,1	10,9	5,6	1,5	3,3	6,7	15,2	36,0

При нагревании растворимость, как правило, уменьшается (рис. XI-51). Ионы $ЭSO_4^{\cdot}$ довольно устойчивы — их константы диссоциации лежат в пределах от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$. Кристаллогидраты обычно отвечают типу $Э_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Вполне обезвоживаются они лишь при сравнительно высоких температурах. При 500 °C безводные сульфаты лантанидов еще устойчивы, но дальнейшее нагревание ведет к образованию основных солей и около 900 °C состав их отвечает формуле $Э_2O_3 \cdot SO_3$. Выше 1000 °C основные соли переходят в окиси. С сериокислыми солями K, Na и NH_4 сульфаты лантанидов образуют двойные соли, главным образом типа $M[Э(SO_4)_2] \cdot xH_2O$.

22) Карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ почти нерастворимы в воде, причем их относительная растворимость (лантан с ее значением $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* при 25 °С принят за единицу) имеет минимум на гадолинии:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
1	0,81	0,74	0,68	0,62	0,56	0,65	0,81	0,90

С карбонатами щелочных металлов они способны образовывать комплексы, для которых наиболее обычен тип $M[Э(CO_3)_2] \cdot 6H_2O$ (где M — Na, K). В избытке щелочного карбоната эти соли почти нерастворимы, а водой гидролитически разлагаются. Имеется указание на то, что термическая устойчивость карбонатов с увеличением атомного номера лантанида не уменьшается, а возрастает.

23) Подобный карбонатам лантанидов своеобразный ход изменения растворимости имеют и их иодаты $Э(IO_3)_3$ (лантан с растворимостью иодата $9{,}1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* при 25 °С принят за единицу):

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
1	0,98	0,87	0,80	0,77	0,54	0,65	0,69	0,76

Иттрий со значением растворимости 0,60 близок к Gd и Dy.

24) Из солей лантанидов и других неорганических кислородных кислот особый интерес представляет молибдат гадолиния, кристалл которого при приложении слабого внешнего воздействия (легкого давления, напряжения в 100 *в*) способен мгновенно переходить от одной устойчивой внутренней структуры к другой, тоже устойчивой. Переход этот обратим, т. е. при обратной направленности прилагаемого воздействия мгновенно восстанавливается первоначальная структура. Уникальное пока свойство «кристаллоэластичности» открывает широкие возможности практического использования молибдата гадолиния (при конструировании некоторых оптических установок, вычислительных машин и т. д.).

25) Большое значение для химии лантанидов имеют оксалаты $Э_2(C_2O_4)_3$, так как их малая растворимость в воде, разбавленных кислотах и растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ используется для отделения лантанидов от тория. В 100 $см^3$ воды при обычных условиях растворяются только 0,04 *мг* $Ce_2(C_2O_4)_3$, а в 100 $см^3$ нормальной серной кислоты — 160 *мг*. По ряду Ce—Lu растворимость оксалатов в воде несколько увеличивается, а в разбавленной H_2SO_4 — уменьшается. Как и в случае карбонатов, с увеличением атомного номера лантанида термическая устойчивость оксалатов, по-видимому, возрастает.

26) Довольно многочисленны у лантанидов комплексные производные различных органических кислот. Некоторые из них, например комплексы с трилонами А и Б (X § 2 доп. 88), находят использование для разделения лантанидов. По комплексным соединениям этих элементов имеются обзорная статья * и специальная монография **.

27) Для большинства лантанидов известны сульфиды состава ЭS, $Э_3S_4$ и $Э_2S_3$, полисульфиды $Э_2S_4$ и оксосульфиды $Э_2O_2S$. Простейшим способом получения сернистых производных является их прямой синтез из элементов (проводимый в запаянных ампулах при высоких температурах). Оксосульфиды могут быть получены спеканием тесных смесей состава $2Э_2O_3 + Э_2S_3$. Для Pr и Nd (а также La) были получены и оксосульфиды $Э_2O_2S_2$.

28) Лучше других изучены сульфидные производные церия. Теплоты образования желтого CeS (т. пл. 2450), черного Ce_3S_4 (т. пл. 2050) и красного Ce_2S_3 (т. пл. 1890 °С) равны соответственно 118, 422 и 300 *ккал/моль* (что при пересчете на грамматом серы дает соответственно 118, 105 и 100 *ккал*). Черно-коричневый Ce_2S_4 выше 720 °С разлагается, а коричневый Ce_2O_2S плавится при 1950 °С.

---

* Терентьева Е. А., Успехи химии, 1957, № 9, 1007.

** Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. Н. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, «Наукова Думка», 1966, 493 с.

Все сульфидные производные церия при обычных условиях устойчивы по отношению к воздуху и воде, но легко разлагаются кислотами. Менее других устойчивый Ce_2S_4 дает при разложении кислотами осадок серы, чем и подтверждается его полисульфидный характер.

29) Свойства сульфидных производных других лантанидов, в общем, похожи на свойства соответствующих пронзводных церия. Например, теплота образования коричневого Nd_2S_3 (т. пл. 2200 °С) равна 265 *ккал/моль*. Некоторые сульфидные производные известны в нескольких различных формах. Например, Dy_2S_3 (т. пл. 1490 °С) может быть коричнево-красного, черного или зеленого цвета.

30) Моносульфид церия кристаллизуется по типу NaCl [d(CeS) = 2,88 Å] и имеет металлическую проводимость. Предполагается, что его внутренняя структура соответствует схеме $Ce^{3+} + S^{2-} + e$. Желтый цвет и подобное же строение имеют CeSe [d = 2,99], CeTe [d = 3,17 Å] и аналогичные производные Pr и Nd, ядерные расстояния в которых меньше соответственно на 0,02 и 0,04 Å. Селенистые производные типов ЭSe, $Э_2Se_3$ и $Э_2O_2Se$ известны также для ряда других лантанидов. Некоторые сульфиды и селениды этих элементов (например, Gd_2Se_3) обладают полупроводниковыми свойствами. Изготовленные из CeS тугоплавкие тигли особенно пригодны для плавления активных металлов (в инертной атмосфере).

31) Черные нитриды ЭN образуются в результате непосредственного соединения лантанидов с азотом около 1000 °С (теплоты образования CeN и TmN равны соответственно 78 и 75 *ккал/моль*). По свойствам они весьма похожи на нитриды элементов подгрупп скандия и тоже кристаллизуются по типу поваренной соли со следующими ядерными расстояниями Э—N для отдельных лантанидов (Å):

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2,51	2,58	2,58	2,52	2,51	2,50	2,46	2,45	2,44	2,42	2,40	2,39	2,38

Внутреннее строение большинства из них соответствует схеме $Э^{3+} + N^{3-}$. Исключением является CeN, для которого вероятна схема $Ce^{4+} + N^{3-} + e$. Интересна различная летучесть отдельных нитридов. Так, YbN возгоняется при 1400, а SmN не возгоняется даже при 1600 °С.

32) Аналоги нитридов изучены значительно хуже. Они тоже отвечают формуле ЭX (где X — P, As, Sb, Bi) и имеют следующие ядерные расстояния (Å):

	Ce	Pr	Nd	Sm
P	2,95	2,93	2,91	2,88
As	3,03	3,00	2,98	2,96
Sb	3,20	3,18	3,15	3,14
Bi	3,24	3,22	3,21	3,18

Для LuSb d = 3,03 Å. Фосфиды медленно разлагаются во влажном воздухе с выделением фосфина.

33) Желтые (или черные) карбиды типа $ЭC_2$ известны почти для всех лантанидов. Подобно LaC_2 (§ 5 доп. 32), они имеют структуры типа CaC_2 с d(CC) около 1,28 Å и гидролизуются водой с образованием смеси углеводородов, в которой обычно преобладает ацетилен. Для элементов от Ce до Ho были получены также карбиды типа $Э_2S_3$, а от Sm до Lu (кроме Eu) — типа $Э_3C$.

34) Силициды типа $ЭSi_2$ известны для большинства лантанидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy). Они представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся около 1500 °С. Для церия были описаны также силициды типов Ce_3Si, Ce_2Si, Ce_4Si_3, CeSi. По силицидам лантанидов (а также Sc, Y, La) имеется обзорная статья *.

35) Бориды типов $ЭB_6$ и $ЭB_4$ известны для всех лантанидов (кроме Pm и EuB_4), а типа $ЭB_{12}$ — для Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Были описаны также PrB_3, CdB_3, YbB_3 и LuB_2. Для лучше изученных гексаборидов обычны температуры плавления порядка 2100—2500 °С. Интересен своеобразный ход изменения характерной для них работы

* Самсонов Г. В., Успехи химии, 1962, № 12, 1475.

выхода электрона (рис. XI-52). Гексабориды устойчивы по отношению к растворам щелочей и кислот, не являющихся окислителями, но легко растворяются в HNO_3 или в царской водке. По боридам лантанидов (а также Sc, Y и La) имеется обзорная статья *.

36) Все лантаниды способны поглощать большое количество водорода, причем процесс этот протекает экзотермически. Предельным составом гидрида обычно является EH_3, но практически он достигается не всегда. Лучше других изучен гидрид церия, на примере которого и удобно рассматривать данный класс соединений лантанидов.

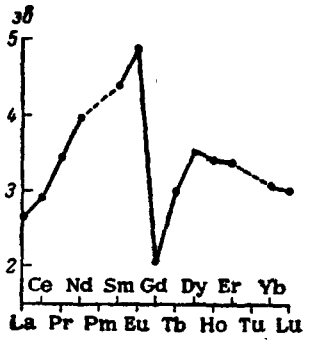


Рис. XI-52. Работы выхода электрона из боридов.

Теплота поглощения водорода церием изменяется в соответствии с рис. XI-53. Как видно из последнего, до состава CeH_2 энергетический эффект велик, а при дальнейшем переходе к CeH_3 он становится сравнительно небольшим. Изменение плотности гидрида церия в зависимости от состава имеет тот же характер, что у лантана (рис. XI-43), т. е. в интервале Ce—CeH_2 она быстро падает, а затем вновь несколько возрастает. По-видимому, структура CeH_2 соответствует схеме $Ce^{3+} + 2H^- + e$, а при дальнейшем внедрении водорода она постепенно переходит в $Ce^{3+} + 3H^-$. С этими схемами хорошо согласуется некоторое (примерно на 30%) увеличение электропроводности при переходе от Ce к CeH_2 и резкое ее уменьшение по мере дальнейшего перехода от CeH_2 к CeH_3. При нагревании (в отсутствие воздуха) CeH_3 теряет один атом водорода в интервале 150—600 °С, а остальные два — только около 1100 °С.

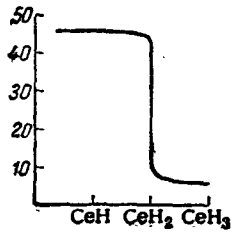


Рис. XI-53. Теплоты поглощения водорода церием (*ккал/моль*).

Тригидрид церия представляет собой хрупкое сине-ватое серое вещество (с плотностью 5,5 *г/см*^{3}), самовоспламеняющееся на воздухе. Водой он энергично гидролизуется (тогда как CeH_2 с холодной водой практически не взаимодействует). Существует указание на то, что свежеприготовленный CeH_3 уже при комнатной температуре реагирует с азотом.

Несколько особняком стоят Eu и Yb, переход которых в фазы EH_2 происходит не с увеличением объема, как у других лантанидов, а с его существенным уменьшением (примерно на 13%), что указывает на чисто ионные структуры $E^{2+} + 2H^-$. Под высоким давлением водорода EuH_2 не изменяется, а YbH_2 гидрируется лишь до состава $YbH_{2,55}$. По гидридам лантанидов имеется обзорная статья **.

37) В виде сольватов с 3—4 молекулами тетрагидрофурана были получены б о р а н а т ы $E(BH_4)_3$ большинства лантанидов (Sm—Lu). При 100 °С в вакууме они теряют половину сольватных молекул, а около 200 °С разлагаются. Для церия известен желтый а л а н а т $Ce(AlH_4)_3$, медленно разлагающийся при обычных температурах и самовоспламеняющийся на воздухе.

38) Интересны получаемые взаимодействием NaC_5H_5 с $LnCl_3$ в тетрагидрофуране ц и к л о п е н т а д и е н и л ь н ы е производные $Ln(C_5H_5)_3$, некоторые характеристики которых в зависимости от природы атома Ln сопоставлены ниже:

	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
Цвет	желтый	бледно-зеленый	бледно-синий	оранж.	бесцв.	желт.	розов.	темно-синий
Температура плавления, °С	435	415	380	365	350	302	285	273

* С а м с о н о в Г. В., Успехи химии, 1959, № 2, 189.

** М и х е е в а В. И., К о с т М. Е., Успехи химии, 1960, № 1, 55.

Обращает на себя внимание последовательное снижение температур плавления по мере уменьшения радиуса Ln^{3+}. В вакууме приведенные соединения возгоняются около 200 °С. Вместе с тем аналогичное по составу золотисто-коричневое производное европия неустойчиво в вакууме уже выше 100 °С.

39) В щелочной среде производные трехвалентного церия являются восстановителями и, например, из соединений Hg и Ag выделяют свободные металлы. Напротив, перевод $Ce^{\cdots}$ в $Ce^{::}$ в кислой среде возможен только при действии таких сильных окислителей, как, например, PbO_2. Так как перевод этот связан с изменением окраски раствора (от бесцветной к оранжевой), им пользуются в аналитической химии для открытия церия.

40) Потенциал перехода $Ce^{+4} + e = Ce^{+3}$ сильно зависит от природы кислоты: при ее нормальной концентрации он равен +1,70 (в $HClO_4$), 1,60 (в HNO_3) и 1,44 *в* (в H_2SO_4). Различие обусловлено влиянием комплексообразования Ce^{4+} с соответствующими анионами (VII § 5 доп. 15). Так как тенденция к вхождению во внутреннюю сферу комплексных соединений у ClO_4^- наименьшая, окислительную активность иона $Ce^{::}$, как такового, наиболее правильно передает потенциал в перхлоратной среде.

41) Для перехода $Pr^{+4} + e = Pr^{+3}$ окислительный потенциал оценивается в +2,9 *в*, а для $Tb^{+4} + e = Tb^{+3}$ должен быть таким же или еще выше. Ионы $Pr^{::}$ и $Tb^{::}$ энергично окисляют воду по схеме: $4Э^{::} + 2H_2O = 4Э^{\cdots} + 4H^{\cdot} + O_2$.

42) Белая двуокись церия при нагревании желтеет, а при охлаждении вновь обесцвечивается. Теплота ее образования из элементов равна 260 *ккал/моль*, а плавится она лишь около 2700 °С (под давлением O_2). Сильно прокаленная CeO_2 нерастворима в HCl и HNO_3, но растворима в горячей концентрированной H_2SO_4. Двуокись церия находит применение при шлифовке оптического стекла. Введение церия (и европия) в состав самих стекол предохраняет глаза от слишком яркого освещения. Содержащие церий стекла не темнеют под действием излучения ядерных реакторов и в значительной части задерживают его.

43) Коричнево-черная PrO_2 может быть получена выдерживанием Pr_2O_3 при 500 °С под давлением кислорода в 100 *ат*. Теплота ее образования из элементов составляет 240 *ккал/моль*. Под давлением кислорода в 1 *атм* она разлагается около 400 °С. Почти не изученная TbO_2 была получена окислением Tb_2O_3 атомарным кислородом при 450 °С. Для обоих элементов известны некоторые фазы промежуточного между $Э_2O_3$ и $ЭO_2$ состава (например, темно-коричневая Tb_4O_7 или коричнево-черная Pr_6O_{11}, которые образуются при нагревании этих металлов на воздухе).

44) При легко идущем окислении $Ce(OH)_3$ кислородом воздуха сперва образуются окрашенные в цвета от фиолетового до темно-синего промежуточные продукты, являющиеся производными $Ce(OH)_3$ и $Ce(OH)_4$, в которых первый гидрат играет роль основания, а второй — кислоты. Таков же, вероятно, характер синего смешанного окисла Ce_4O_7, образующегося в результате взаимодействия CeO_2 с водородом при 1000 °С.

45) Из кислых растворов $Ce(OH)_4$ начинает осаждаться уже около pH = 2. Для ее произведения растворимости даются значения порядка 10^{-50}. На слабости основных свойств $Ce(OH)_4$ основаны некоторые методы отделения Ce от других лантанидов. Например, при разбавлении водой раствора смеси сульфатов $Ce(SO_4)_2$ подвергается сильному гидролизу. В результате бóльшая часть церия оказывается в осадке, а остальные лантаниды (и часть Ce) — в растворе.

46) Хотя и в очень слабой степени, но все же проявляются у $Ce(OH)_4$ и кислотные свойства. Некоторые цераты, например Na_2CeO_3, были выделены в твердом состоянии. Интересно, что спекание CeO_2 с BaO или SrO дает соответствующие цераты $ЭCeO_2$, тогда как CaO с CeO_2 не взаимодействует. Нагреванием смеси Na_2O_2 с Tb_4O_7 в токе кислорода был получен Na_2TbO_3. Известен и Na_2PrO_3.

47) В то время как кислородом воздуха $Ce(OH)_3$ окисляется до $Ce(OH)_4$, при действии H_2O_2 образуется красно-оранжевая гидроперекись — $Ce(OH)_3OOH$. Реакция эта очень чувствительна и применяется для открытия церия. При избытке

H_2O_2 могут образоваться и более бледно окрашенные перекисные пронзводные, вплоть до $Ce(OOH)_4$.

48) Радиус иона Ce^{4+} равен 1,02 Å. Из его галоидных солей известен только бесцветный фторид — CeF_4. Он может быть получен нагреванием CeF_3 до 400 °С в токе фтора и представляет собой почти нерастворимое в воде кристаллическое вещество. Давление диссоциации по схеме $2CeF_4 \rightleftharpoons 2CeF_3 + F_2$ составляет при 500 °С менее 0,5 *мм рт. ст.* Водородом этот фторид восстанавливается до CeF_3 уже при 300 °С (т. е. гораздо легче, чем CeO_2).

49) Бесцветный TbF_4 был получен действием фтора на TbF_3 около 400 °С. Теплота его образования из элементов равна 478 *ккал/моль*. Он почти нерастворим в воде и лишь медленно реагирует с разбавленными кислотами. Так как PrF_3 с фтором не взаимодействует, PrF_4 был получен косвенным путем — экстракцией натрия из Na_2PrF_6 посредством жидкого фтористого водорода (растворялся $NaHF_2$) в атмосфере фтора. Подобно TbF_4, он бесцветен.

50) При фторировании PrF_3 в присутствии фторидов щелочных металлов образуются комплексные фториды четырехвалентного празеодима, из которых были описаны $NaPrF_5$, M_2PrF_6 и M_3PrF_7 (где M — Na ÷ Cs). Для четырехвалентного церия известны бесцветные комплексы со щелочными фторидами (Na—Cs) двух последних типов — устойчивые во влажном воздухе M_2CeF_6 и медленно расплывающиеся M_3CeF_7. Интересно, что калийное производное последнего типа оказалось гораздо менее устойчивым, чем остальные. Для тербия был получен бесцветный и устойчивый на воздухе комплекс Cs_3TbF_7 (а получить Cs_2TbF_6 не удалось). При фторировании смесей NdF_3 или DyF_3 с избытком CsF также происходит, по-видимому, частичное образование комплексных фторидов Nd^{IV} и Dy^{IV}, но выделить их не удается.

51) Простые хлориды четырехвалентных лантанидов не получены. Однако в виде оранжевых кристаллов был выделен сольват H_2CeCl_6 с 4 молекулами диоксана. Известны также соли этой кислоты с пиридином и тетраметиламмонием. Изучение последней из них показало, что $d(CeCl) = 2{,}55$ Å. Получить натриевую соль не удалось.

Для празеодима были получены желтые соли типа M_2PrCl_6 (где M — Na ÷ Cs, а также NH_4). Из них устойчивы на воздухе только пронзводные Cs и Rb.

52) Азотнокислая соль Ce^{+4} известна в виде красного основного нитрата $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Его желтый раствор при прибавлении крепкой HNO_3 становится красным. Из такого раствора нитрат церия хорошо извлекается эфиром. С нитратами K, Na, NH_4 образуются довольно устойчивые красные комплексные соли типа $M_2[Ce(NO_3)_6]$, а с нитратами двухвалентных металлов — типа $M[Ce(NO_3)_6] \cdot 8H_2O$. Константа диссоциации иона $CeNO_3^{\cdot\cdot}$ (0,06) значительно меньше, чем иона $CeNO_3^{\cdot\cdot}$ (2). В смеси с празеодим-триннтратом был получен и $Pr(NO_3)_4$.

53) В отличие от нитрата, перхлорат Ce^{+4} известен и в виде нормальной соли — $Ce(ClO_4)_4$. Интересно имеющееся указание на то, что под действием прямого солнечного света на подкисленный хлорной кислотой раствор $Ce(ClO_4)_4 + Ce(ClO_4)_3$ происходит образование смеси кислорода с водородом, т. е. фотохимическое разложение воды на элементы. Подобно перхлорату, в виде нормальной соли известен и ацетат четырехвалентного церия — $Ce(CH_3COO)_4$, представляющий собой красные кристаллы.

54) Безводный сульфат четырехвалентного церия выделяется в виде темно-желтого кристаллического порошка при взаимодействии CeO_2 с горячей концентрированной H_2SO_4. Известен и оранжевый кристаллогидрат $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Оранжевый цвет раствора $Ce(SO_4)_2$ при добавлении H_2SO_4 переходит в красный. С сульфатами натрия, калия и аммония образуются двойные соли, например желто-оранжевая $K_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ и оранжево-красная $(NH_4)_6[Ce(SO_4)_5] \cdot 2H_2O$. Сульфат четырехвалентного церия находит применение в фотографии. Его раствором пользуются в объемном анализе (он более стоек при хранении, чем раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$). Для константы диссоциации иона $CeSO_4^{\cdot\cdot}$ было найдено значение $3 \cdot 10^{-3}$.

55) Желтый $Pr(SO_4)_2$ был получен взаимодействием PrO_2 с концентрированной серной кислотой в токе сухого кислорода. Он устойчив при хранении в такой

кислоте (с которой образует соединение состава $Pr(SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$), но на воздухе медленно разлагается с изменением окраски на зеленую.

56) Интересным соединением четырехвалентного церия является перекисное производное его карбоната. При введении в концентрированный раствор Na_2CO_3 соли трехвалентного церия образуется $Ce_2(CO_3)_3$. В соприкосновении с воздухом раствор этой соли постепенно приобретает темно-красную окраску. Реакция протекает, вероятно, по схемам $Ce_2(CO_3)_3 + 2H_2O + O_2 = Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O_2$ и $Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O_2 = Ce_2(CO_3)_3O_2 + 2H_2O$. В присутствии сравнительно слабых восстановителей (например, As_2O_3) перекись водорода тратится на их окисление и вторая стадия процесса не идет. Результатом в этих условиях является окисление всего Ce до четырехвалентного с образованием желтого комплекса $Na_6[Ce(CO_3)_5]$, после чего реакция прекращается. Более сильные восстановители (например, глюкоза) восстанавливают не только H_2O_2, но и церий (до трехвалентного). Последний вновь окисляется кислородом воздуха, затем окисляет новую порцию глюкозы и т. д., выполняя в системе роль катализатора.

57) Производные *двухвалентных* Sm, Eu и Yb являются сильными восстановителями, причем двухвалентное состояние наиболее характерно для Eu, наименее — для Sm. Так, в водном растворе восстановление водорода по схеме $2Э^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Э^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$ идет с $Sm^{\cdot\cdot}$ довольно быстро, с $Yb^{\cdot\cdot}$ — медленнее, а с $Eu^{\cdot\cdot}$ — еще более медленно. Для соответствующих переходу $Э^{+3} + e = Э^{+2}$ нормальных потенциалов (в кислой среде) даются следующие значения: —0,43 (Eu), —1,15 (Yb) и —1,55 *в* (Sm). Ион $Eu^{\cdot\cdot}$ бесцветен, тогда как $Sm^{\cdot\cdot}$ имеет красную, а $Yb^{\cdot\cdot}$ — зеленую окраску.

58) *Галогениды* $ЭГ_2$ могут быть получены восстановлением соответствующих галогенидов $ЭГ_3$ водородом при нагревании. Бесцветный $EuCl_2$ (т. пл. 738, т. кип. 2190 °C) начинает образовываться уже с 270 °C, красно-коричневый $SmCl_2$ (т. пл. 859, т. кип. 1950 °C) — с 400 °C, желто-зеленый $YbCl_2$ (т. пл. 723, т. кип. 2105 °C) — с 560 °C. Так как по ряду галоидов Cl—Br—I устойчивость двухвалентных производных несколько повышается, бромиды и иодиды $ЭГ_3$ восстанавливаются легче хлоридов. В воде рассматриваемые галогениды легкорастворимы. Хлорид европия (теплота образования из элементов 193 *ккал/моль*) может быть выделен из раствора и в виде кристаллогидрата $EuCl_2 \cdot 2H_2O$. Из фторидов известны светло-желтый EuF_2 и красно-коричневый SmF_2. Оба они малорастворимы в воде. Для иттербия был получен лишь продукт приблизительного состава Yb_4F_9.

59) Для остальных лантанидов дигалогениды мало характерны. Лучше других охарактеризованы темно-зеленый $NdCl_2$ (т. пл. 841) и темно-пурпурный NdI_2 (т. пл. 562 °C). Были также описаны черный $CeCl_2$ и некоторые иодиды $ЭI_2$. Из них NdI_2 и TmI_2 (подобно SmI_2, EuI_2 и YbI_2) являются нормальными галогенидами двухвалентных металлов, тогда как CeI_2 и PrI_2 (подобно LaI_2) хорошо проводят электрический ток и, по-видимому, отвечают структуре $Э^{3+} + 2I^- + e$. По дигалогенидам лантанидов имеется обзорная статья *.

60) Почти нерастворимые в воде (а потому и более устойчивые) сульфаты двухвалентных Sm, Eu и Yb могут быть получены катодным восстановлением соответствующих сульфатов $Э_2(SO_4)_3$. Это дает возможность сравнительно легко отделять рассматриваемые элементы от других лантанидов. Бесцветный $EuSO_4$ (растворимость $7 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* при 20 °C) почти нерастворим и в разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями). Желто-зеленый $YbSO_4$ и оранжевый $SmSO_4$ растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода.

61) *Окислы* двухвалентных Sm, Eu и Yb (а также сульфиды и их аналоги) кристаллизуются по типу NaCl. Определенные для них ядерные расстояния сопоставлены ниже (Å):

SmO	SmS	SmSe	SmTe	EuO	EuS	EuSe	EuTe	YbO	YbS	YbSe	YbTe
2,49	2,93	3,08	3,30	2,57	2,98	3,09	3,29	2,43	(2,84)	2,93	3,17

* Новиков Г. И., Полященок О. Г., Успехи химии, 1964, № 6, 732.

Значение d(YbS) взято в скобки, так как оно определено для состава $YbS_{1,13}$. Следует отметить, что существование SmO и YbO было недавно поставлено под сомнение.

62) Темно-красная EuO (т. пл. >1700 °C) образуется при нагревании смеси Eu_2O_3 с графитом до 1300 °C. В вакууме она перегоняется без разложения, на воздухе относительно устойчива и лишь медленно разлагается водой. Синевато-черный EuS был получен нагреванием Eu_2O_3 в токе H_2S при 1200 °C. В высоком вакууме он медленно испаряется при 1600 °C, а на воздухе при обычных условиях практически не окисляется. Остальные приведенные соединения изучены хуже.

63) Взаимодействием циклопентадиена с раствором европия в жидком аммиаке был получен его желтый дициклопентадиенил — $Eu(C_5H_5)_2$. Он около 430 °C возгоняется в высоком вакууме, но очень чувствителен к воздуху и влаге. Был получен и $Yb(C_5H_5)_2$.

64) Производные со степенью окисления ноль известны для Ce, Eu и Yb в виде комплексов с дипиридилом состава Э(Dipy)$_4$. Интересно, что по координационному числу центрального атома они отличаются от аналогичных производных скандия и иттрия (§ 5 доп. 37).

65) Как видно из схемы рис. XI-45, отклонение от трехвалентного состояния характерно для лантанидов, группирующихся около трех элементов — La, Gd и Lu. Это обстоятельство указывает на особую устойчивость электронных структур ионов $Э^{3+}$ не только La (2, 8, 18, 18, 8) и Lu (2, 8, 18, 32, 8), но и стоящего на половине расстояния между ними Gd (2, 8, 18, 25, 8), у которого каждая из семи квантовых ячеек слоя 4f заполнена одним электроном. Ионы трех перечисленных элементов могли бы с этой точки зрения рассматриваться как своего рода «инертные газы», к конфигурации которых стремятся приблизиться путем отдачи или присоединения электронов соседние с ними элементы (ср. рис. III-34).

§ 7. Семейство актинидов. К семейству актинидов относятся химические элементы № 90—103, следующие в периодической системе за актинием:

Торий	Протактиний	Уран	Нептуний	Плутоний	Америций	Кюрий
2	2	2	2	2	2	2
90 10	*91* 9	*92* 9	*93* 9	*94* 8	*95* 8	*96* 9
18	20	21	22	24	25	25
Th 32	**Pa** 32	**U** 32	**Np** 32	**Pu** 32	**Am** 32	**Cm** 32
18	18	18	18	18	18	18
8	8	8	8	8	8	8
2	2	2	2	2	2	2
232,0381	231,0359	238,029	237,0482	[244]	[243]	[247]

Берклий	Калифорний	Эйнштейний	Фермий	Менделевий	Нобелий	Лоуренсий
2	2	2	2	2	2	2
97 8	*98* 8	*99* 8	*100* 8	*101* 8	*102* 8	*103* 9
27	28	29	30	31	32	32
Bk 32	**Cf** 32	**Es** 32	**Fm** 32	**Md** 32	**No** 32	**Lr** 32
18	18	18	18	18	18	18
8	8	8	8	8	8	8
[247] 2	[251] 2	[254] 2	[257] 2	[258] 2	[255] 2	[256] 2

Обычными методами из этих элементов открыты только три — торий, протактиний и уран. Остальные получены искусственно. Все актиниды (общее обозначение An) претерпевают самопроизвольный радиоактивный распад, наиболее медленный у тория и урана.[1–5]

В сколько-нибудь значительных количествах земная кора содержит только Th($6 \cdot 10^{-5}$%) и U($2 \cdot 10^{-5}$%). Ничтожные примеси обоих

элементов входят в состав таких распространенных горных пород, как граниты. Богатые торием или ураном минералы встречаются редко. К ним относятся прежде всего торит ($ThSiO_4$) и уранинит (UO_n, где $2 < n < 3$). Практическое значение Th, U и других актинидов (особенно — Pu) связано почти исключительно с использованием внутриатомной энергии.[6–8]

Химия первых семи членов семейства актинидов известна более или менее хорошо, а последних семи — плохо. Обусловлено это прежде всего трудностью или даже невозможностью получения таких количеств следующих за кюрием элементов, которые были бы достаточны для проведения всестороннего изучения их химических свойств. Большие затруднения создает и очень высокая радиоактивность тяжелых актинидов.

В свободном состоянии первые семь членов этого семейства представляют собой серебристо-белые металлы, довольно мягкие и легко поддающиеся механической обработке. Их важнейшие константы сопоставлены ниже.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Плотность, $г/см^3$	11,7	15,4	19,0	20,4	19,8	13,7	13,5
Температура плавления, °C .	1750	1575	1133	637	640	1176	1350
Температура кипения, °C . .	4200		3860	3900	3235	2600	

Электропроводность тория примерно в 5 раз, а урана в 3 раза выше электропроводности ртути.

По отношению к воздуху и воде торий практически устойчив, тогда как уран медленно окисляется. В кислотах уран растворяется легче тория. Растворы щелочей на оба металла не действуют.

При повышенных температурах оба элемента энергично соединяются не только с галоидами, кислородом и серой, но также с азотом и углеродом. Весьма характерно для них поглощение больших количеств водорода. Нептуний и следующие за ним актиниды по химическим свойствам близки к урану.[9–19]

В своих соединениях актиниды проявляют гораздо большее разнообразие валентных состояний, чем лантаниды:

Th	Pa	U	Np	Pu	Am
(2, **3**) **4**	(3, **4**) **5**	**3, 4, 5, 6**	**3, 4, 5, 6, 7**	**3, 4, 5, 6, 7**	(2) **3, 4, 5, 6**
Cm	**Bk**	**Cf**	**Es**	**Fm**	**Md**	**No**	**Lr**
3, 4	**3, 4**	(2) **3** (4)	(2) **3**	(2) **3**	**2, 3**	**2, 3**	**3**

Наиболее характерные валентности выделены жирным шрифтом, а нехарактерные или малоизученные даны в скобках. Как видно из приведенного сопоставления, наиболее характерные валентности возрастают, а затем снижаются.[20, 21]

Максимально достигаемое нептунием и плутонием *семивалентное* состояние не является для них наиболее характерным. Соответственно зеленый или синий раствор производных Np^{VII} и Pu^{VII} образуется при действии озона на щелочную суспензию нептуната или плутоната, например, по схеме:

$$2K_2ЭO_4 + O_3 + 2KOH = 2K_3ЭO_5 + O_2 + H_2O$$

Представителями индивидуальных соединений могут служить выделенные для обоих элементов бариевые соли типа $Ba_3(ЭO_5)_2 \cdot n\,H_2O$. Устойчивость значности +7 при переходе от Np к Pu сильно уменьшается.[22, 23]

Шестивалентное состояние наиболее характерно и устойчиво для урана. Его оранжевый высший окисел (UO_3) при кипячении с водой

переходит в практически нерастворимую желтую гидроокись [$UO_2(OH)_2$, или H_2UO_4]. Последняя имеет амфотерный характер с преобладанием основных свойств над кислотными. Под действием щелочей она в раствор не переходит, так как соли урановой кислоты (уранаты) почти нерастворимы. Напротив, кислоты легко растворяют $UO_2(OH)_2$ с образованием зеленовато-желтых солей иона UO_2^{2+} (уранила). Большинство этих солей хорошо кристаллизуется и легко растворяется в воде. Из них азотнокислый уранил [$UO_2(NO_3)_2$] является обычным препаратом урана, поступающим в продажу. Окислительные свойства для производных шестивалентного урана нехарактерны. Подобно остальным соединениям U, все они ядовиты.

Окислы $ЭO_3$ для Np и Pu не получены. Отвечающие им коричневые гидроокиси имеют амфотерный характер. От них производятся, с одной стороны, нептунаты и плутонаты, с другой — соли нептунила (NpO_2^{2+}) и плутонила (PuO_2^{2+}). Для U, Np и Pu получены твердые при обычных условиях, но легколетучие фториды $ЭF_6$, из которых PuF_6 малоустойчив. Аналогичный хлорид (UCl_6) известен только для урана.

По ряду U—Np—Pu—Am характерность шестивалентного состояния уменьшается. Высшим окислом, который удается получить в безводном состоянии, является для урана — UO_3, для нептуния — Np_3O_8 (т. е. $Np_2O_5 \cdot NpO_3$), а для плутония — PuO_2. Образование производных Np^{VI} и Pu^{VI} в растворах возможно лишь под действием наиболее сильных окислителей, причем нептуний окисляется легче плутония. Сами производные Np^{VI} и Pu^{VI} являются в кислой среде настолько сильными окислителями, что окисляют соляную кислоту (Np^{VI} — медленно, Pu^{VI} — довольно быстро).[24–53]

Производные *пятивалентных* актинидов сравнительно мало изучены. Характерны они главным образом для протактиния, но отчасти также для U, Np и Pu.

Белый тугоплавкий Pa_2O_5 легко образуется при нагревании Pa в кислороде. Отвечающая ему гидроокись [$Pa(OH)_5$] практически нерастворима в воде и характеризуется очень слабо выраженными основными свойствами. Из других производных Pa известны лишь немногие, в частности $PaCl_5$. Соединения протактиния, как правило, бесцветны.

Из производных других пятивалентных актинидов в индивидуальном состоянии получены только немногие соединения урана — U_2O_5, UF_5 и UCl_5. Возможность существования в кислых средах ионов $ЭO_2^+$ установлена для U, Np, Pu и Am, причем наиболее устойчив NpO_2^+. Окислительные свойства в пятивалентном состоянии характерны лишь для плутония и америция.[54–68]

Валентность *четыре* типична для тория и играет более или менее значительную роль в химии ряда других актинидов. Для нептуния и плутония эта валентность является одной из наиболее характерных, тогда как соединения U^{IV} (которые могут быть получены действием Zn в кислой среде на соли уранила) обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами. Производные тория в подавляющем большинстве бесцветны, а соединения других четырехвалентных актинидов характеризуются наличием той или иной окраски.

Окислы $ЭO_2$ представляют собой твердые вещества, практически нерастворимые в воде. Последнее отиосится и к гидроокисям $Э(OH)_4$, которые имеют основной характер. Производящиеся от них соли подвергаются в растворах довольно значительному гидролизу.[69–91]

Состояние *трехвалентное* наиболее характерно для восьми последних актинидов (кроме нобелия), америция и, отчасти, плутония. Производные Pu^{III} устойчивы сами по себе, но могут быть легко окислены. Соединения Np^{III} в растворах окисляются уже кислородом воздуха, а при дальнейшем переходе к U^{III} восстановительная активность возрастает настолько, что растворимые соединения трехвалентного урана медленно разлагают воду с вытеснением водорода (т. е., подобно активным металлам, окисляются ионами H^+).

Малорастворимые гидроокиси $Э(OH)_3$ имеют основной характер и с сильными кислотами образуют соли, лишь незначительно подвергающиеся гидролизу. По растворимости они похожи на соответствующие соединения лантанидов. Этой аналогией свойств лишний раз подтверждается правильность объединения рассматриваемых химических элементов в семейство актинидов. [92–101]

Вместе с тем имеющиеся отрывочные данные для растворов говорят за то, что по ряду Cf—Es—Fm—Md—No повышается устойчивость *двухвалентного* состояния, которое для нобелия становится даже наиболее характерным. Однако, как и у лантанидов, последний актинид — Lr — восстановлению до двухвалентного состояния не поддается. [102–111]

Дополнения

1) Трактовка элементов № 58 ÷ 71 в качестве членов семейства актинидов была предложена Вильяром (1942 г.). Годы их открытия сопоставлены ниже:

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1828	1917	1789	1940	1940	1944	1944	1949	1950	1954	1954	1955	1958	1961

2) Актиниды и лантаниды у нас часто именуют актиноидами и лантаноидами. Названия эти неудачны по самому смыслу терминов, так как в древнегреческом языке (от форм которого оба типа названий производятся) окончание «иды» означает «потомки», «следующие за», а окончание «оиды» — «подобные». Если применительно к лантану и лантанидам более или менее законны оба термина, то считать торий и следующие за ним элементы подобными актинию явно нельзя. Поэтому изменять общепринятые в мировой науке названия обеих групп элементов не следует.

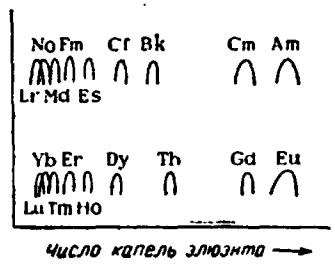


Рис. XI-54. Последовательность элюирования ионов $Э^{3+}$ актинидов и лантанидов.

3) Тяжелые актинидные элементы были получены лишь в ничтожных количествах. Отделение их друг от друга достигалось хроматографически (VII § 3) — с помощью специально подобранного катионита, при обработке которого каплями подходящей промывной жидкости («элюента») сорбированные соединения отдельных актинидов вымываются последовательно, начиная с наиболее тяжелых. Рис. XI-54 показывает, что при элюировании в однотипных условиях актиниды ведут себя аналогично лантанидам.

Изучение радиоактивных характеристик первых вымываемых фракций позволяет устанавливать, являются ли входящие в них атомы уже известными или впервые полученными. Например, открытие менделевия (№ 101) было осуществлено на 17 атомах Md, которые по порядку вымывания располагались непосредственно перед атомами уже известного к тому времени элемента № 100 (Fm).

4) Первый член семейства актинидов — *торий* — является «чистым» элементом ^{232}Th со средней продолжительностью жизни атома $2 \cdot 10^{10}$ лет. Из изотопов *протак-*

тиния основное значение имеет встречающийся в природе ^{231}Pa (средняя продолжительность жизни атома 48 тыс. лет). Природный *уран* слагается из трех изотопов — ^{234}U (0,006), ^{235}U (0,720) и ^{238}U (99,27%). Наиболее долговечен ^{238}U (средняя продолжительность жизни атома $6{,}5 \cdot 10^9$ лет). Для нептуния и остальных актинидов известен ряд радиоактивных изотопов, из которых приведенные в основном тексте являются наиболее долгоживущими. Они характеризуются следующей средней продолжительностью жизни атомов: ^{237}Np ($3 \cdot 10^6$ лет), ^{244}Pu ($1 \cdot 10^8$ л), ^{243}Am ($1 \cdot 10^4$ л), ^{247}Cm ($3 \cdot 10^7$ л), ^{247}Bk ($1 \cdot 10^3$ л), ^{251}Cf ($1 \cdot 10^3$ л), ^{254}Es (400 д), ^{257}Fm (115 д), ^{258}Md (78 д), ^{255}No (4 м), ^{256}Lr (35 с).

5) Строение внешних электронных слоев в атомах актинидов более или менее надежно установлено пока лишь для тория, урана, плутония, америция и кюрия. Первый из них по этому признаку формально является не актинидом, а аналогом гафния, т. е. членом четвертой группы. Однако вся совокупность данных по свойствам наиболее тяжелых элементов заставляет рассматривать Th в качестве актинида (с аномальной электронной структурой).

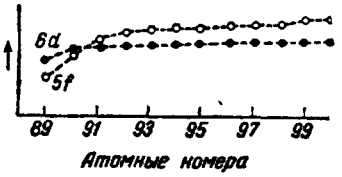


Рис. XI-55. Относительные энергии связи электронов 5*f* и 6*d*.

Распределение внешних электронов в атомах остальных актинидов приводится на основе данных для указанных выше пяти элементов и общих соображений, связанных с изменением относительной устойчивости отдельных электронных подгрупп по мере роста заряда ядра (VI § 3 доп. 7). Возможно, что оно является и не вполне точным. Следует отметить, что по энергиям связи электронов подгруппы 5*f* и 6*d* близки друг к другу (ориентировочно эти энергии сопоставлены на рис. XI-55). Их взаимное положение может, по-видимому, в некоторых случаях изменяться даже под влиянием изменения состава изучаемого соединения.

6) Основной промышленной рудой тория является м о н а ц и т о в ы й п е с о к (§ 6 доп. 4), содержащий иногда до 25% Th. Для добычи урана используются главным образом у р а н и н и т (иначе, урановая смоляная руда) и к а р н о т и т ($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$). Ежегодная мировая добыча металлического урана оценивается в несколько десятков тысяч тонн (без СССР).

7) Практически единственным потребителем урана является в настоящее время ядерная энергетика, использующая либо только выделенный из общей массы элемента изотоп ^{235}U, либо достаточно обогащенный им уран. Фактически в ядерных реакторах расходуется не более нескольких процентов исходного количества урана, тогда как обедненные изотопом ^{235}U остатки представляют собой отход производства. В связи с этим большое значение приобретает проблема ассимиляции (§ 4 доп. 9) урана в плане его неядерного использования.

8) Содержание в земной коре протактиния составляет всего $8 \cdot 10^{-12}$%. Он всегда входит в состав урановых руд с соотношением около 0,3 *г* Pa на 1000 *кг* U. Руды эти содержат также Pu в количествах порядка 10^{-9}% по отношению к U и еще несравненно меньшие количества нептуния. По вопросу о содержании трансурановых элементов в земной коре имеется обзорная статья *.

9) Обычным исходным продуктом для получения металлического *тория* является ThF_4. Его или восстанавливают металлическим кальцием, или подвергают электролизу в расплаве смеси NaCl + KCl. Для тория известны две аллотропические формы, точка перехода между которыми лежит при 1400 °C. Теплоты плавления и испарения тория равны соответственно 4,6 и 130 *ккал/г-атом*, а теплота атомизации (при 25 °C) оценивается в 137 *ккал/г-атом*. Работа выхода электрона с поверхности тория равна 3,39 *эв*. Небольшая (1—2%) его добавка сильно повышает электронную эмиссию вольфрамовых катодов.

* Ц а л е т к а Р., Л а п и ц к и й А. В., Успехи химии, 1960, № 12, 1487.

10) Свежая поверхность компактного тория на воздухе постепенно сереет, но далее окисление практически не распространяется (тогда как мелко раздробленный торий пирофорен, т. е. самовоспламеняется на воздухе уже в обычных условиях). При обработке тория кипящей водой он покрывается пленкой окиси, а продуктами его взаимодействия с водяным паром при нагревании являются ThO_2 и водород.

Разбавленные растворы кислот (в том числе HF) действуют на компактный металл лишь медленно. Концентрированная HNO_3 его пассивирует. Напротив, крепкая HCl растворяет Th довольно быстро. Однако при этом частично образуется черное, нерастворимое в HCl вещество. Предупредить его образование можно добавлением к кислоте небольших количеств фторида или фторосиликата. Такая же добавка стимулирует растворение металла в азотной кислоте. Лучшим растворителем тория является царская водка. По торию имеются обзорная статья* и специальная монография**.

11) Элементарный *протактиний* был получен (в количестве сотых долей грамма) разложением $PaCl_5$ на вольфрамовой проволоке в вакууме при высокой температуре. Он представляет собой серебристо-белый блестящий металл, тускнеющий на воздухе. Давление пара над ним около 2000 °C составляет лишь $5 \cdot 10^{-5}$ *атм*. По протактинию имеются обзорные статьи***.

12) Основным методом получения металлического *урана* является восстановление UF_4 магнием. Для него известны три аллотропические формы, точки перехода между которыми лежат при 668 и 774 °C. Низкотемпературная форма (α) сравнительно малопластична, среднетемпературная (β) хрупка, а высокотемпературная (γ) очень пластична. Теплоты плавления и испарения урана равны соответственно 3,7 и 101 *ккал/г-атом*, а теплота его сублимации (при 25 °C) оценивается в 126 *ккал/г-атом*. Первый ионизационный потенциал атома U равен 6,3 *в*.

13) Свежая серебристая поверхность компактного урана на воздухе быстро приобретает золотисто-желтый оттенок, а затем покрывается черной окисной пленкой, не защищающей металл от дальнейшего окисления. Подобно торию, в мелко раздробленном состоянии уран пирофорен. С кислородом, фтором и водородом компактный металл энергично взаимодействует уже около 250, с серой и хлором — при 500, с азотом — при 700 °C.

Кипящая вода медленно реагирует с ним по уравнению: $U + 2H_2O = UO_2 + 2H_2$. Та же реакция является основной и при взаимодействии U с водяным паром, но при сравнительно низких температурах частично протекают (с разной скоростью) следующие побочные процессы: $2U + 3H_2 = 2UH_3$ и $2UH_3 + 4H_2O = 2UO_2 + 7H_2$. Взаимодействие урана с водяным паром происходит даже энергичнее, чем горение металла в кислороде. Уран очень быстро растворяется в HCl, как и торий, с частичным образованием черного нерастворимого вещества (появление которого может быть предотвращено небольшой добавкой фторосиликата). С HF и H_2SO_4 уран реагирует медленно, а с HNO_3 довольно быстро (в мелко раздробленном состоянии — вплоть до взрыва). Щелочи растворяют этот металл лишь в присутствии окислителей (например, H_2O_2). По урану имеются специальные монографии****.

14) Элементарные Np, Pu, Am и Cm были получены в очень малых количествах (за исключением Pu) восстановлением их фторидов EF_3 кальцием или барием при высоких температурах. Аналогично с помощью лития получен и Bk (т. пл. 986 °C). Для нептуния известны три аллотропические формы (точки перехода 280 и 577 °C), а для плутония — даже шесть таких форм (точки перехода 122, 203, 317, 453, 477 °C). Из

---

* Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К., Успехи химии, 1959, № 4, 408.

** Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Заремба Ю. И., Чирков И. В. Торий. М., Атомиздат, 1960. 224 с.

*** Михайлов В. А., Успехи химии, 1960, № 7, 882, Броун Д., Мэддок А., Успехи химии, 1966, № 3, 460.

**** Кац Д., Рабинович Е. Химия урана. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1954. 491 с. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. Л., Изд-во АН СССР, 1960. 700 с.

рис. XI-56 видна замечательная особенность δ- и δ'-форм плутония: при нагревании они не расширяются (подобно всем прочим телам), а даже несколько сжимаются. Теплота испарения плутония равна 80 *ккал/г-атом*, а первый ионизационный потенциал его атома — 5,5 *в*.

Плутоний легко растворяется в HCl, медленно взаимодействует с разбавленной H_2SO_4, но нерастворим в концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 любой концентрации. Он инертен также по отношению к растворам щелочей.

15) Значительная часть исследований по химии Np и следующих за ним актинидов (особенно в раннем периоде их изучения) была выполнена с количествами, исчисляемыми **микрограммами** (*мкг*, или γ), т. е. миллионными долями грамма. Это потребовало разработки специальной ультрамикрохимической методики, при которой все реакции проводились в капиллярных сосудах под микроскопом, взвешивание производилось на кварцевых пружинных весах с чувствительностью до 10^{-6} *г* и т. д. В частности, при первом определении плотности нептуния пикнометром служил капилляр диаметром 0,3 *мм*, а навеска металла составляла 40,32 *мкг*.

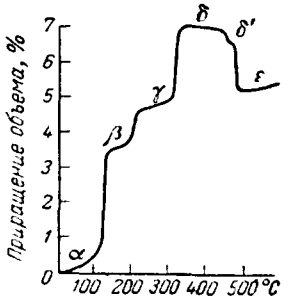


Рис. XI-56. Аллотропия плутония.

16) Химическое изучение многих актинидов сильно затруднено их быстро протекающим радиоактивным распадом. Так, наиболее доступный изотоп кюрия — ^{242}Cm (средняя продолжительность жизни атома 235 дней) — распадается примерно на 0,5% уже за сутки, причем сильно разогревается, а растворы его соединений постоянно выделяют газы (образующиеся за счет разложения воды под действием радиоактивного излучения). По химии актинидов имеются обзорная статья * и специальные монографии **.

17) Поглощение **водорода** элементами семейства актинидов медленно идет уже в обычных условиях, но значительно ускоряется при нагревании. В результате образуются *гидриды* $ЭH_n$. Они имеют ввд черных или серых (в зависимости от размеров частиц) порошков и по предельному составу приближаются к формулам $ЭH_4$ (для Th и Np) или $ЭH_3$ (для Pa, U, Pu, Am).

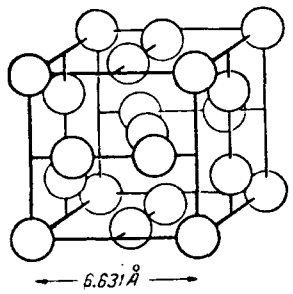


Рис. XI-57. Расположение атомов урана в кристалле UH_3.

18) Лучше других изучен **гидрид урана**, для которого было установлено, что в пределах 150—330 °C (под атмосферным давлением водорода) он точно отвечает составу UH_3. Расположение атомов урана в кристалле этого соединения показано на рис. XI-57, а атомы водорода находятся, по-видимому, в пустотах решетки [d(UH) = 2,32 Å]. Гидрид урана образуется из элементов (быстрее всего при 225 °C) с довольно значительным выделением тепла (30 *ккал/моль*).

При плотности 10,9 *г/см*^{3} он характеризуется большой твердостью и хрупкостью, но вместе с тем обладает металлическим блеском и хорошей электропроводностью (почти равной электропроводности урана). Его внутреннее строение может быть, по-видимому, представлено схемой $U^{3+} + 3H^- \rightleftarrows U^{4+} + 3H^- + e$. Гидрид урана обладает очень высокой реакционной способностью: он самовоспламеняется на воздухе и является сильным восстановителем (особенно при нагревании).

---

* Наст Р., Краккай Т., Успехи химии, 1953, № 5, 583.

** Серебренников В. В. Химия актинидов. Томск. Изд-во Томского Гос. ун-та, 1956. 101 с.

Сиборг Г. Т., Кац Д. Д. Химия актинидов. Пер. с англ., под ред. Г. Н. Яковлева, М., Атомиздат, 1960. 542 с.

Нагревание UH_3 выше 330 °С (под давлением H_2 в 1 *атм*) ведет к его разложению, причем сравнительно небольшая остаточная растворимость водорода в металле сильно зависит от его аллотропической формы (рис. XI-58). Растворенный водород находится в атомарном состоянии. Нагревание UH_3 может служить удобным методом лабораторного получения чистого водорода с давлением до 100 *ат*. Образование и последующее термическое разложение UH_3 (в вакууме) используется для перевода компактного металлического урана в его тонкий порошок.

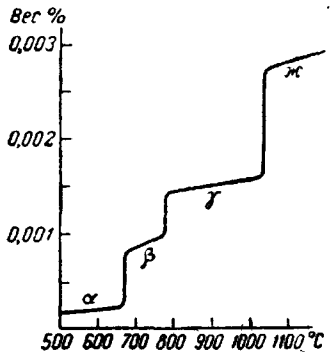


Рис. XI-58. Растворимость водорода в уране.

19) Гидридные производные других актинидов изучены хуже, но, в общем, похожи по свойствам на UH_3. Сопровождающееся самораскаливанием металла активное взаимодействие с водородом (под атмосферным давлением) тория наступает лишь около 500 °С. Теплота образования гидрида оценивается в 43 *ккал/моль* по расчету на ThH_4. Однако практически такой состав не достигается. По рентгеноструктурным данным, существуют два гидрида тория — ThH_2 и Th_4H_{15} (т. е. $ThH_{3,75}$). Протактиний при 250—300 °С образует PaH_3, изоструктурный с UH_3. Для нептуния, плутония, америция и кюрия характерны образующиеся из элементов уже при слабом нагревании черные гидридные фазы состава EH_{2+x}, где $0 \leqslant x \leqslant 0{,}7$, но возможно получение и гидридов EH_3. В этом отношении они до известной степени сходны с лантаном (§ 5 доп. 35). Для теплот образования гидридов EH_2 даются значения 28 (Np) и 40 (Am) *ккал/моль*. Теплота образования PuH_3 (плотность 9,6 *г/см*^{3}) составляет 37 *ккал/моль*, а давление над ним водорода при 25 °С равно 350 *мм рт. ст.* Как и в случае урана, образование и последующее термическое разложение рассматриваемых гидридов может быть использовано для превращения компактных металлов в их тонкие порошки.

20) Энергетические уровни подгрупп 5*f* и 6*d* не только близки друг к другу, но и существенно выше, чем у аналогичных подгрупп в предыдущем периоде. Этим и обусловлен значительно более высокий подъем валентности первых актинидов по сравнению с лантанидами (Ce^{IV}). В дальнейшем характерная валентность вновь понижается вследствие стабилизации подгруппы 5*f* по мере накопления в ней электронов (и соответствующего увеличения положительного заряда ядра).

21) Имея относительно устойчивую наполовину заполненную подгруппу 5*f*, кюрий в большинстве своих соединений трехвалентен. Однако для него типичны и отдельные производные четырехвалентного состояния (CmO_2, CmF_4). Беркелий по характерным для него валентностям похож на церий. Так, хлором в солянокислой среде Bk^{III} не окисляется до Bk^{IV}, но окисление это может быть осуществлено с помощью $NaBrO_3$ в азотнокислой среде. Вместе с тем был получен $Cs_2[BkCl_6]$. Для Cf известна только неустойчивая CfO_2.

22) Нормальный потенциал перехода $Ac^{+3} + 3e = Ac$ в кислой среде составляет около —2,6 *в*, т. е. металлический характер актиния выражен еще несколько сильнее, чем у лантана ($E_0 = -2{,}52$ *в*). Переходу $Th^{+4} + 4e = Th$ отвечают потенциалы —1,90 и —2,48 *в* (соответственно в кислой и щелочной средах). Для перехода $Pa^{+5} + 5e = Pa$ в кислой среде по приблизительной оценке дается потенциал —1,0 *в*. Характерные для следующих четырех актинидов нормальные потенциалы (*в*) в кислой (верхняя цифра) и щелочной (нижняя цифра) средах сопоставлены ниже:

Значность	0	+3	+4	+5	+6
U	−1,80 −2,17	−0,63 −2,14	+0,58	+0,06 −0,62	
Np	−1,83 −2,25	+0,15 −1,76	+0,74 +0,39	+1,14 +0,48	
Pu	−2,03 −2,42	+0,98 −0,95	+1,17 +0,76	+0,91 +0,26	
Am	−2,32 −2,71	+2,44 −0,4	+1,04 (+0,7)	+1,60 (+1,1)	

Нормальный потенциал перехода $Bk^{+4} + e = Bk^{+3}$ в кислой среде составляет приблизительно +1,6 *в*.

23) Возможность существования Np и Pu в семивалентном состоянии установлена лишь недавно (Н. Н. Крот и А. Д. Гельман, 1967 г.). Для получения их производных можно использовать не только озон, но и иные окислители (гипохлорит и др.). При осторожном подкислении щелочного раствора Np^{VII} (до pH ≈ 5) из него выделяется черный осадок $NpO_2(OH)_3 \cdot nH_2O$, обладающий амфотерными свойствами. В кислотах он образует нестойкий коричневый катион NpO_2^{+}, являющийся очень сильным окислителем (для пары Np^{VII}/Np^{VI} в 1 *М* $HClO_4$ нормальный потенциал выше +2,1 *в*), а в щелочах — ярко-зеленый анион $NpO_5^{'''}$, для которого получены соли Ba^{2+}, Sr^{2+} и некоторые другие. В твердом состоянии, а также в щелочных растворах (при концентрации избыточной щелочи более 1 *моль/л*) они практически устойчивы, тогда как соли темно-синего аниона PuO_5^{3-} (которые получены для Ba^{2+} и Sr^{2+}) постепенно разлагаются. Нормальный потенциал пар $Э^{VII}/Э^{VI}$ в щелочной среде близок к +0,6 (Np) или +0,9 *в* (Pu). Сухим путем — нагреванием при 400 °С смеси Li_2O с $ЭO_2$ в токе кислорода — были получены производные Np^{VII} и Pu^{VII} типа $Li_5ЭO_6$.

24) При горении урана в атмосфере кислорода (или на воздухе) образуется не UO_3, а U_3O_8. Получение трехокиси урана удобно проводить осторожным прокаливанием (не выше 450 °С) нитрата уранила. Теплота ее образования из элементов весьма велика (293 *ккал/моль*). Она известна в аморфной и пяти различных кристаллических модификациях.

25) Намечено существование нескольких кристаллических фаз, промежуточных по составу между UO_3 и UO_2. Важнейшей из них является зеленовато-черный окисел U_3O_8 (теплота образования из элементов 856 *ккал/моль*), встречающийся в природе и образующийся при накаливании на воздухе многих соединений урана. В чистом виде он может быть получен, например, термическим разложением $(NH_4)_2U_2O_7$ при 800—900 °С. Кристаллы U_3O_8 содержат атомы и U^{+6} и U^{+5}, т. е. строение этого смешанного окисла передается формулой $UO_3 \cdot U_2O_5$.

26) Изоструктурный с U_3O_8 коричневый окисел Np_3O_8 образуется в результате взаимодействия производных Np^{IV} или Np^{V} с NO_2 при 400 °С. Он может быть получен также прогреванием $(NH_4)_2Np_2O_7$ на воздухе при 300—400 °С. Дальнейшее нагревание этого окисла до 600 °С вызывает его переход в NpO_2. При растворении Np_3O_8 в хлорной кислоте образуется смесь производных Np^{V} и Np^{VI}.

27) Взбалтывание UO_3 с водой ведет к образованию $H_2UO_4 \cdot H_2O$ [вероятно — $(H_3O)HUO_4$]. При нагревании этого желто-зеленого вещества последовательно образуются желтая H_2UO_4 (100), бледно-желтая $H_2U_2O_7$ (160) и UO_3 (400 °С).

28) Исходя из продукта окисления Np^{+5} озоном (в эвтектическом расплаве $LiNO_3 + KNO_3$) была получена коричневая гидроокись нептуния состава $NpO_3 \cdot 2H_2O$ [вероятно, $(H_3O)HNpO_4$]. Проще получать гидраты нептунилтриоксида обработкой озоном водной взвеси гидроокиси пятивалентного нептуния: при 18 °С образуется $NpO_3 \cdot 2H_2O$, а при 90 °С — $NpO_3 \cdot H_2O$.

29) Цвет уранатов сильно зависит от природы катиона. Так, соли Na и K — желтые, Rb и Cs — оранжево-красные, Ag — шоколадно-бурая. Сильное накаливание уранатов щелочных металлов (выше 1000 °С) ведет к их постепенному распаду по схеме $2M_2UO_4 = M_2O + M_2U_2O_7$. По ряду Li—Cs термическая устойчивость уранатов уменьшается, что обусловлено, по-видимому, возрастанием в том же ряду летучести окислов M_2O (или продуктов их дальнейших превращений).

30) Коричневые нептунаты и плутонаты по своему общему характеру похожи на уранаты, но более растворимы в воде. Шестивалентное состояние Np и Pu в щелочной среде устойчиво.

31) Помимо нормальных уранатов известны мезоуранаты некоторых металлов, производящиеся от более богатых водой форм урановой кислоты — H_4UO_5 и H_6UO_6. Примерами могут служить красный Na_4UO_5 и светло-желтый Cs_6UO_6. В принципе они аналогичны мезоперренатам (VII § 6 доп. 58). Сухим путем (из окислов

при 400 ÷ 900 °C в атмосфере O_2) соли типов $M_4ЭO_5$ и $M_6ЭO_6$ (где M — Li, Na) были получены также для нептуния, плутония и америция.

32) При действии щелочей на растворы производных шестивалентного урана почти всегда образуются не простые ураниты (M_2UO_4), а гораздо более характерные для него практически нерастворимые диуранаты $M_2U_2O_7$. В частности, оранжевый $Na_2U_2O_7$ является первичным продуктом химической переработки урановых концентратов и служит обычным исходным веществом для получения остальных соединений урана. Известны также триуранаты $M_2U_3O_{10}$ и полиуранаты ($M_2O \cdot nUO_3$) более сложного состава. Примером может служить желтый $Na_2U_{16}O_{49}$.

33) Окисление нептуния и плутония до шестивалентного состояния может быть удобно проведено в горячей сернокислой среде с помощью $KMnO_4$ или $K_2S_2O_8$ (в присутствии ионов Ag^+, играющих роль катализатора). Под действием $KBrO_3$ в аналогичных условиях Np окисляется быстро, а Pu — лишь очень медленно. И Np^{VI}, и Pu^{VI} в водных растворах медленно восстанавливаются продуктами взаимодействия их собственного радиоактивного излучения со средой.

34) Производные ионов $ЭO_2^{2+}$ играют важную роль в химии U, Np и Pu, особенно первого из этих элементов. Ион UO_2^{2+} имеет симметричную линейную структуру с расстоянием d(UO) несколько различным (1,6—2,0 Å) в разных соединениях, но большей частью близким к 1,9 Å. Для силовых констант связей Э=O в уранилe и его аналогах даются значения 7,2 (U), 7,0 (Np) и 6,8 (Pu). Большинство солей этих катионов (в частности, с анионами F^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}) хорошо растворимо в воде и выделяется из растворов в форме кристаллогидратов. Из труднорастворимых солей наиболее важны иодаты, фосфаты и оксалаты. В сильно кислых средах имеет место равновесие по схеме $UO_2^{2+} + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + UO^{2+}$, характеризующееся значением $K = 6 \cdot 10^{-5}$.

35) Основной характер гидроокисей $ЭO_2(OH)_2$ выражен не очень отчетливо, и гидролиз производящихся от них перхлоратов становится заметным уже в довольно кислых средах. Для большинства других солей он наблюдается в меньшей степени, что обусловлено наличием у ионов $ЭO_2^{2+}$ тенденции к комплексообразованию с соответствующими анионами. В результате подобного комплексообразования розовый цвет ионов NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} обычно изменяется на зеленый или желтый.

36) Помимо весьма характерных для U, Np и Pu труднорастворимых комплексных ацетатов типа $Na[ЭO_2(CH_3COO)_3]$, были выделены $Na[UO_2(NO_3)_3]$, $Cs_2[UO_2F_4]$, $K_3[UO_2F_5]$, $Cs_2[UO_2Cl_4]$, $K_2[UO_2(SO_4)_2]$, $Na_2[UO_2(C_2O_4)_2]$ и т. д. Растворимость этих соединений часто сильно отличается от растворимости исходных простых солей. Особенно характерно для уранила комплексообразование с ионами CO_3^{2-} вследствие чего все производные U^{VI} растворимы в крепких растворах соды с образованием комплексов $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$ и $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. Лежащий в их основе карбонат уранила (UO_2CO_3) представляет собой малорастворимое светло-желтое вещество, отщепляющее CO_2 около 500 °C. Комплексные карбонаты $K_4[ЭO_2(CO_3)_3]$ известны также для нептуния и плутония. Был получен и PuO_2CO_3. По производным уранила имеется специальная монография *.

37) Наиболее практически важными солями ионов $ЭO_2^{2+}$ являются их нитраты (из которых соль нептунила известна лишь в растворе). Они растворимы в эфире и хорошо извлекаются последним из подкисленных HNO_3 водных растворов (особенно — насыщенных NH_4NO_3). Кристаллогидрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при взаимодействии с эфиром образует два слоя, а кристаллогидрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяется гомогенно. Из его эфирного раствора могут быть выделены очень нестойкие эфираты состава $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (т. пл. 45) и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 4(C_2H_5)_2O$ (т. пл. 2 °C). Эфираты эти являются, по-видимому, этоксониевыми солями (соответственно — кислой и средней) комплексной кислоты $H_4[UO_4(NO_3)_2]$. Известен и смешанный кри-

* Лилилина И. И. Уранил и его соединения. М., Изд-во АН СССР, 1959. 315 с.

сталлосольват $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \cdot (C_2H_5)_2O$ (т. пл. 62 °С). Из других производных нитрата уранила следует отметить желто-зеленый $Cs_2[UO_2(NO_3)_4]$ и продукты присоединения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ДМФА$ (X § 2 доп. 84), $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2CH_3CN$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$. Термическим разложением последнего из них (при 163 °С) может быть получен безводный $UO_2(NO_3)_2$.

38) Близок по свойствам к нитрату уранила его перхлорат — $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 185 °С). Он теряет кристаллизационную воду при 270, а при 375 °С разлагается (с образованием UO_3). Интересен этоксид шестивалентного урана — $U(OC_2H_5)_6$. Он представляет собой темно-красную жидкость, способную под уменьшенным давлением перегоняться без разложения, но очень чувствительную к влаге.

39) Из галоидных ионов UO_2^{2+} наиболее прочно связывается с ионом F^-. При нагревании светло-желтого UO_2F_2 он не плавится, а выше 700 °С начинает разлагаться (в основном, по уравнению: $9UO_2F_2 = 3UF_6 + 2U_3O_8 + O_2$). Последовательные константы диссоциации легкорастворимого в воде (около 7:10 по массе) уранилдифторида равны $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-5}$, т. е. соль эта является малодиссоцинированным соединением. Напротив, остальные галиды уранила (из которых UO_2I_2 весьма неустойчив) в растворах сильно диссоциированы.

40) Константа диссоциации иона $UO_2N_3^+$ равна $5 \cdot 10^{-3}$, т. е. по прочности связи с UO_2^{2+} ион N_3^- приближается к иону F^-. Связь иона UO_2^{2+} с ионом NCS^- осуществляется через азот. В растворах роданидные производные уранила сильно диссоциированы.

41) Интересной особенностью обладает сульфат уранила: при нагревании его моляльного раствора до 300 °С (под давлением) жидкость разделяется на два слоя. Аналогичное поведение наблюдалось в интервале 320—333 °С и для раствора UO_2F_2. Термическое разложение UO_2SO_4 (на U_3O_8 и окислы серы) наступает лишь выше 720 °С).

42) При действии на растворы солей уранила $(NH_4)_2S$ выпадает бурый осадок сернистого уранила — UO_2S. Последний почти нерастворим в воде, но легко растворим в разбавленных кислотах. Во влажном состоянии он быстро переходит на воздухе в $UO_2(OH)_2$. Произведение растворимости гидроокиси уранила равно $2 \cdot 10^{-22}$.

43) Взаимодействием UO_3 с KF при 850 °С был получен малорастворимый в воде оранжево-красный KUO_3F. Сильными кислотами вещество это разлагается (с образованием производных уранила), а со слабыми органическими образует продукты присоединения, примером которых может служить желтый $KUO_3F \cdot 2CH_3COOH$, отщепляющий уксусную кислоту лишь около 400 °С.

44) Окислением трехвалентного америция посредством $(NH_4)_2S_2O_8$ (в слабокислой среде при нагревании) и последующим добавлением к раствору CH_3COONa был получен светло-желтый осадок комплексного ацетата $Na[AmO_2(CH_3COO)_3]$, изоморфного аналогичным производным U, Np и Pu. Известен и красный $Cs_2[AmO_2Cl_4]$. Для силовой константы связи Am=O в ионе AmO_2^{2+} дается значение 6,1. Окислительная активность иона AmO_2^{2+} примерно такова же, как иона Ce^{4+}, т. е. очень велика. Следует отметить, что Am^{VI} довольно быстро восстанавливается под действием собственного радиоактивного излучения.

45) *Гексафториды* U, Np и Pu могут быть получены взаимодействием тетрафторидов с избытком фтора соответственно при 300, 500 и 750 °С. Теплоты их образования из элементов оцениваются в 516, 472 и 460 *ккал/моль*. Молекулы гексафторидов представляют собой правильные октаэдры со следующими значениями ядерных расстояний (Å) и силовых констант связей: 2,00 и 3,8 (U), 1,98 и 3,7 (Np), 1,97 и 3,6 (Pu). Некоторые свойства этих веществ сопоставлены ниже:

	UF_6	NpF_6	PuF_6
Точка плавления, °С	64 (давл.)	55	52
Точка кипения, °С	57 (возг.)	55	62
Цвет в твердом состоянии	бесцв.	оранж.	бесцв.
Цвет в парах	бесцв.	бесцв.	коричн.

Под действием света NpF_6 и PuF_6 (но не UF_6) постепенно разлагаются по схеме $ЭF_6 = ЭF_4 + F_2$. Получить AmF_6 не удается, но AmO_2F_2 известен.

46) Гексафторид урана образуется при действии BrF_3 на большинство соединений этого элемента. Он является весьма реакционноспособным веществом (например, уже при 100 °С реагирует по схеме $UF_6 + 2HBr = UF_4 + 2HF + Br_2$). Интересно, что при его взаимодействии в парах с CS_2, помимо UF_4 и SF_4, образуются также ди- и трисульфидные производные трифторметильного радикала — $(CF_3)_2S_2$ и $(CF_3)_2S_3$ (ср. X § 1 доп. 165). Растворимость UF_6 в безводном фтористом водороде мала (1 : 100 по массе) и раствор плохо проводит электрический ток. Водой UF_6 легко гидролизуется. В качестве его стабилизатора (при хранении в стеклянных сосудах) был предложен BiF_3.

47) При действии UF_6 на мелко раздробленный NaF образуется желтый продукт присоединения состава $UF_6 \cdot 3NaF$. Вещество это устойчиво в сухом воздухе (давление пара UF_6 над ним достигает 760 *мм рт. ст.* лишь при 363 °С), но гидролизуется водой. Аналогичные желтые продукты присоединения были получены с фторидами K, Rb, Ag, Tl (но не с LiF). Известны также менее характерные для урана желтые соли типа M_2UF_8 и бесцветные MUF_7 (где M — Na, K). Из других продуктов присоединения к UF_6 наиболее интересны солеобразные зеленоватые $NOUF_7$ и NO_2UF_7. По химии фторидов урана имеется обзорная статья *.

48) Первоначально бесцветный PuF_6 при хранении становится коричневым. Обусловлено это, по-видимому, довольно быстро протекающим (около 1,5% в сутки) его частичным разложением за счет собственного радиоактивного излучения. Он энергично фторирует многие другие вещества (например, по реакции $PuF_6 + BrF_3 = PuF_4 + BrF_5$). Во влажном воздухе PuF_6 легко гидролизуется до малорастворимого в воде (около 1 *г/л*) PuO_2F_2. Сходные свойства имеет и NpF_6.

49) Черный хлорид шестивалентного урана образуется при распаде UCl_5 по схеме: $2UCl_5 = UCl_4 + UCl_6$. Теплота его образования из элементов равна 273 *ккал/моль*. Вещество это весьма нестойко и уже выше 100 °С отщепляет Cl_2 с переходом в UCl_4. Интересна реакция по схеме $2UF_6 + UCl_6 = 3UF_4 + 3Cl_2$, медленно протекающая в смеси обоих гексагалидов. Молекулярная структура UCl_6 отвечает правильному октаэдру с U в центре [d(UCl) = 2,42 Å]. Водой он тотчас гидролизуется до UO_2Cl_2 (т. пл. 578 °С).

50) Сульфид состава $ЭS_3$ известен для урана. Урантрисульфид может быть получен длительным нагреванием US_2 с серой в запаянной трубке до 600 °С. Он представляет собой блестящие черные листочки, лишь медленно разлагающиеся под действием разбавленных минеральных кислот, но легкорастворимые в концентрированной HNO_3. По-видимому, US_3 (как и аналогичный ему USe_3) является в действительности не нормальным сульфидом U^{VI}, а полисульфидным производным U^{IV}. То же относится и к PuS_2.

51) Из *перекисных* производных для урана прежде всего характерны малорастворимые желтые гидраты перекиси — $UO_4 \cdot 4H_2O$ и $UO_4 \cdot 2H_2O$. Оба они могут быть получены действием избытка H_2O_2 на подкисленный (до pH $\approx$ 2) раствор сульфата уранила. Из 2 *М* раствора при комнатной температуре осаждается $UO_4 \cdot 4H_2O$ (растворимость около 5 *мг/л*), а при 80 °С — $UO_4 \cdot 2H_2O$. Строение этих соединений пока не установлено, но показано, что они являются истинными перекисями (а не продуктами присоединения H_2O_2 к UO_3). Возможно, что трактовать их следует, как оксониевые соли надурановых кислот — $(H_3O)_2H_2UO_6$ и $(H_3O)HUO_5$.

52) Нагревание $UO_4 \cdot 4H_2O$ сопровождается переходом этого гидрата в $UO_4 \cdot 2H_2O$ и затем в $UO_3 \cdot aq$ (который полностью теряет воду только выше 300 °С). В качестве промежуточного продукта термического разложения $UO_4 \cdot 2H_2O$ была описана оранжевая U_2O_7 (при взаимодействии с водой распадающаяся на UO_3 и UO_4). Осторожное

---

* Тананаев И. В., Николаев Н. С., Лукьянычев Ю. А., Опаловский А. А., Успехи химии, 1961, № 12, 1490.

нагревание перекиси урана (не выше 500 °С) является лучшим методом получения чистого UO_3.

53) Соли иадкислот урана (и а д у р а и а т ы) образуются при действии избытка H_2O_2 на производные урана в щелочной среде. Они известны в различных формах с числовыми отношениями пероксидных групп к атомам урана от 1 : 1 до 3 : 1. Наиболее типичны производные иадкислот H_2UO_5, H_2UO_6, H_4UO_6 и $H_2U_2O_9$. Последняя из них характеризуется значениями $K_1 = 10^{-7}$ и $K_2 = 10^{-10}$ (по приближенной оценке), а ее натриевая соль — $Na_2U_2O_9 \cdot 7H_2O$ — почти нерастворима в воде. Во всех своих перекисных производных уран шестивалентен.

54) Теплота образования Pa_2O_5 из элементов оценивается в 530 *ккал/моль*. Сплавлением его при 700—1000 °С в атмосфере кислорода со стехиометрическими количествами карбонатов лития или натрия были получены вещества состава $MPaO_3$, M_3PaO_4 и Li_7PaO_6, вероятно, являющиеся не истинными солями, а сплавами окислов (ср. IX § 3 доп. 51). Водой они полностью разлагаются с осаждением $Pa(OH)_5$. Горячая серная кислота заметно растворяет Pa_2O_5 (по-видимому, с образованием бесцветных ионов PaO_2^+).

55) Еще лучше растворяется Pa_2O_5 в HF, причем из подобных растворов может быть легко выделен практически нерастворимый в воде комплекс $K_2[PaF_7]$. Известны и аналогичные соли Rb, Cs, NH_4. Лежащий в их основе белый ф т о р и д PaF_5 образуется не только при взаимодействии элементов (теплота образования 525 *ккал/моль*), но и при нагревании Pa_2O_5 до 700 °С в токе фтора. Для него известны также комплексы M_3PaF_8 (где M — Li ÷ Cs, NH_4), $MPaF_6$ (где M — Li ÷ Cs, NH_4, Ag) и кристаллогидрат $PaF_5 \cdot 2H_2O$. Термическим разложением последнего при 160 °С был получен белый о к с о ф т о р и д Pa_2OF_8.

56) Твердый при обычных условиях (т. пл. 301 °С), но довольно летучий бледно-желтый х л о р и д $PaCl_5$ образуется при иакаливании Pa_2O_5 в токе фосгена (по реакции $Pa_2O_5 + 5COCl_2 = 5CO_2 + 2PaCl_5$). Удобнее его получать взаимодействием $Pa(OH)_5$ с $SOCl_2$. Водой $PaCl_5$ (теплота образования из элементов 268 *ккал/моль*) легко гидролизуется до HCl и $Pa(OH)_5$. Примерами комплексных хлоридов протактиния могут служить желтые $CsPaCl_6$ и $[N(CH_3)_4]_2PaCl_8$, из которых последний при 170 °С переходит в $[N(CH_3)_4]PaCl_6$. Известны также оранжево-красный $PaBr_5$ (т. пл. 317) и черный PaI_5 (возг. выше 300 °С с разл.).

Взаимодействием $PaCl_5$ с O_2 при 400 °С был получен нелетучий $PaOCl_3$. Известны также оранжево-красный $PaBr_5$ (т. пл. 317 °С), черный PaI_5 (возг. выше 300 °С с разл.), отвечающие им оксогалиды $PaOГ_3$ и отдельные комплексные производные типа $MPaГ_6$.

57) Вакуумным упариванием раствора PCl_5 в дымящей HNO_3 был получен о к с о и и т р а т протактиния — $PaO(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (где $1 < n < 4$), а аналогичной обработкой $Pa(OH)_5$ или $MPaCl_6$ [где M — Cs или $N(CH_3)_4$] посредством жидкой N_2O_5 — белые осадки комплексов $HPa(NO_3)_6$ или $MPa(NO_3)_6$. Все эти соединения распадаются даже при слабом нагревании и тотчас разлагаются водой. Тоже разлагаются водой, но термически гораздо более устойчивы $H_3PaO(SO_4)_3$ и $H_3PaO(SeO_4)_3$, полученные упариванием раствора P_2O_5 в смеси концентрированных HF и серной или селеновой кислоты. Первое из этих соединений около 400 °С переходит в $HPaO(SO_4)_2$, затем в $HPaO_2SO_4$ и лишь при 750 °С — в P_2O_5. По способности к комплексообразованию с Pa^{3+} в водной среде был установлен следующий ряд: $F^- > IO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- \approx NO_3^- > ClO_4^-$.

58) Действие H_2O_2 на слабокислые растворы соединений протактиния вызывает медленное образование осадков, которые являются, по-видимому, п е р е к и с н ы м и производными этого элемента. Ближе они пока не изучены. Наиболее характерной аналитической реакцией протактиния является его осаждение в виде фосфата из сильнокислых растворов.

59) Окисел пятивалентного у р а н а — фиолетовый U_2O_5 может быть получен длительным нагреванием U_3O_8 с раствором $KHCO_3$ (вероятная схема реакции:

$U_3O_8 + 4KHCO_3 = K_4[UO_2(CO_3)_3] + U_2O_5 + CO_2 + 2H_2O$). Судя по его магнитным свойствам, он является нормальным окислом пятивалентного урана (а не двойным соединением типа $UO_2 \cdot UO_3$). Сухим путем были получены и некоторые отвечающие ему соли, например фиолетовая $LiUO_3$, желтая Li_3UO_4 и зеленая Li_7UO_6.

60) При нагревании U_2O_5 до 250 °C под вакуумом с частичным отщеплением кислорода образуется промежуточный окисел U_4O_9, строение которого, по магнитным данным, отвечает схеме $U_2O_5 \cdot 2UO_2$. С другой стороны, окислением UO_2 при температурах около 150 °C был получен промежуточный окисел U_3O_7 с вероятным строением $U_2O_5 \cdot UO_2$.

61) Известный в двух формах бесцветный UF_5 (т. пл. 287 и 348, т. кип. 530 °C) образуется в результате взаимодействия UF_6 с UF_4 при 100 (β) или 200 °C (α). Теплота его образования из элементов равна 485 *ккал/моль*. Концентрированная (но не безводная) HF хорошо растворяет UF_5 (около 5 *моль/л* в 48%-ной кислоте). Из образующегося темно-синего раствора были выделены кристаллогидраты $2HUF_6 \cdot 5H_2O$ и $4HUF_6 \cdot 5H_2O$. Получен также ряд солей типов MUF_6, M_2UF_7 и M_3UF_8 (где M — щелочной металл, Ag или аммоний). Ион UF_6^- представляет собой октаэдр с атомом урана в центре [$d(UF) = 2{,}06$ Å]. Солеобразный характер имеет, вероятно, и малоустойчивый бледно-желтый $XeF_6 \cdot UF_5$.

62) Пятихлористый уран (теплота образования из элементов 262 *ккал/моль*) может быть получен при 520 °C по реакции: $2UCl_4 + Cl_2 = 2UCl_5$. Кристалл уранпентахлорида слагается из димеров U_2Cl_{10}, образованных двумя связанными по ребру октаэдрами. Его коричневый порошок легко подвергается термическому разложению на UCl_4 и UCl_6. Водой UCl_5 тотчас разлагается по схеме $2UCl_5 + 2H_2O = UO_2Cl_2 + UCl_4 + 4HCl$. С пятихлористым фосфором он дает соединение состава $PCl_5 \cdot UCl_5$, строение которого отвечает, по-видимому, формуле $[PCl_4][UCl_6]$. Напротив, для $UCl_5 \cdot AlCl_3$ вероятно строение $[UCl_4][AlCl_4]$. В среде $SOCl_2$ образуется бурый сольват $UCl_5 \cdot SOCl_2$ и были получены комплексы типа M^IUCl_6, а также $[N(CH_3)_4]_3UCl_8$. Взаимодействием UO_2Cl_2 с UCl_4 при 400 °C (в запаянной трубке) может быть получен коричневый оксохлорид $UOCl_3$. Он хорошо растворим в воде и некоторых органических растворителях (спиртах, ацетоне). Известен и оксохлорид UO_2Cl.

63) Взаимодействием UO_3 с CBr_4 могут быть получены черно-коричневый UBr_5 и красно-коричневый $UOBr_3$. Оба они представляют собой малоустойчивые твердые вещества.

64) Для пятивалентного урана довольно характерны алкоксидные производные типа $U(OR)_5$, где R — органический радикал. Лучше других изученный этоксид имеет димерную структуру $[U(OC_2H_5)_5]_2$ и представляет собой коричневую жидкость, под уменьшенным давлением перегоняющуюся без разложения (но очень чувствительную к влаге и воздуху). При его взаимодействии с этилатом натрия образуется $Na[U(OC_2H_5)_6]$, а с хлористым водородом — $[U(OC_2H_5)_4]Cl$.

65) Число известных в индивидуальном состоянии производных Np^V, Pu^V и Am^V сравнительно невелико. Темно-коричневый окисел Np_2O_5 может быть получен взаимодействием нептуния с расплавом $LiClO_4$ или нагреванием $NpO_3 \cdot H_2O$ выше 300 °C. Теплота его образования из элементов оценивается в 510 *ккал/моль*. При нагревании выше 500 °C он разлагается. Сухим путем синтезированы вещества состава $Li_3ЭO_4$, $Na_3ЭO_4$ и $Li_7ЭO_6$ (ср. доп. 54), термическая устойчивость которых по ряду Np — Pu — Am уменьшается.

Простые фториды $ЭF_5$ для нептуния и плутония не получены, но известны отвечающие им комплексы $MNpF_6$ (где M — Na — Cs, NH_4), $CsPuF_6$ и $Rb_2ЭF_7$, а также ряд оксопроизводных нептуния — $NpOF_3$, $KNpO_2F_2$, Cs_2NpOCl_5. Своей различной окраской интересны оксонитраты — зеленый $NpO_2(NO_3) \cdot H_2O$ и розовый $NpO(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.

В неводной среде был синтезирован бледно-зеленый кислый оксалат $NpO_2C_2O_4H \cdot 2H_2O$, а из $PuO_2(NO_3)_2$ получены плутониты общей формулы $M_2Pu_2O_6 \cdot 4H_2O$ (где M — Na, K, NH_4). Для Np^V, Pu^V и Am^V известны комплексные карбонаты типа $M^I[ЭO_2CO_3]$, а для америция также аналогичные фториды $M^I[AmO_2F_2]$ (где M — Rb, K), хлорид $Cs_3[AmO_2Cl_4]$ и гидроокись $Am(OH)_5$.

66) Рентгеноструктурное исследование комплексов $K[ЭO_2CO_3]$ показало, что ядерное расстояние d(ЭО) в ноне $ЭO_2^+$ по ряду Np (1,98) — Pu (1,94) — Am (1,92 Å) последовательно уменьшается. По-видимому, это — проявление «актинидного сжатия», подобного имеющему место у лантанидов.

67) Ионы $ЭO_2^+$ образуются за счет либо умеренного электролитического восстановления пронзводных $Э^{VI}$ в кислой среде (UO_2^+), либо самопроизвольно протекающего восстановления пронзводных $Э^{VI}$ в растворах (NpO_2, PuO_2^+). Для получення пронзводных зеленого NpO_2^+ можно воспользоваться также восстановлением Np^{VI} хлорнстым оловом в солянокислой среде или окислением Np^{IV} нитрнтом в азотнокислой. Комплексообразованне для NpO_2^+, по-видимому, мало характерно. Гидроокись пятивалентного нептуння представляет собой аморфный зеленый осадок, при хранеяии под раствором заметно не изменяющийся. По аналнтической химин нептуния имеется обзорная статьи *.

68) Во всех растворах, содержащих однн из перечисленных выше ионов $ЭO_2^+$, имеет место равновесие $2Э^V \rightleftarrows Э^{IV} + Э^{VI}$. Для U реакцня протекает вправо практнчески необратнмо, но скорость ее сильно завнсит от кислотности среды (наименьшая при pH = 3). Для Np равновесне практически нацело смещено влево в 1 *M* солянокислой или азотнокислой среде, но несколько смещается вправо в 1 *M* сернокислой ($[Np^{IV}][Np^{VI}]/[Np^V]^2 = 2 \cdot 10^{-2}$). Для Pu на прнведенное выше основное равновесие накладываются другне ($Pu^V + Pu^{IV} \rightleftarrows Pu^{VI} + Pu^{III}$ и $Pu^V + Pu^{III} \rightleftarrows 2Pu^{IV}$), причем относительная конценграция PuO_2^+ является наибольшей в сильно разбавленных соляиокислых растворах (pH = 2—4). В конечном счете Pu^V восстанавливается до Pu^{IV}, тогда как Np^V в не слишком сильнокислых средах устойчив. Для желтого AmO_2^+ основное направление дисмутации определяется схемой: $3Am^V = 2Am^{VI} + Am^{III}$ (но с заметной скоростью она идет только в сильнокислых средах). В конечном счете происходит полное восстановление Am^V до Am^{III}.

69) Белаи, очень тугоплавкая ThO_2 (т. пл. 3220, т. кип. 4400 °C) образуется нз элементов с большим выделением тепла (293 *ккал/моль*). Разбавленные кислоты на нее практически не действуют, но нагреванием с конценгрированной H_2SO_4 (или сплавлением с $KHSO_4$) торий довольно легко переводится в раствор. Щелочи не взанмодействуют с ThO_2 даже при сплавленин. Из всех тугоплавких окнслов она наиболее устойчива по отношению к расплавленным металлам (несколько менее устойчивые располагаются в ряд: $BeO > ZrO_2 > Al_2O_3 > MgO$). Растворнмость в воде свежеосажденной $Th(OH)_4$ равна $5 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*.

70) Черная PaO_2 была получена прокалнванием Pa_2O_5 при 1550 °C в струе водорода. Теплота ее образования из элементов оценивается в 246 *ккал/моль*. В сильнокислой среде (6—9 *M* HCl) Pa^V может быть восстаиовлен до Pa^{IV} двухвалентным хромом.

71) Коричнево-черная UO_2 (т. пл. 2775 °C) может быть получена термическим разложением UO_2I_2 или выдерживанием U_3O_8 при 1500 °C в струе водорода. Теплота ее образованни из элементов равна 259 *ккал/моль*.

72) Для бледио-зелеиой гидроокиси $U(OH)_4$ дается значение $ПР = 1 \cdot 10^{-52}$. Она обладает довольно слабо выраженными основнымн свойствами и легко окисляется до урановой кислоты под действием кислорода воздуха. Отвечающие кислотной функции этой гидроокиси корнчнево-чериые солн типа $M^{II}UO_3$ (где M — Ca, Sr, Ba) были получены накалнванием соответствующих ураиатов в токе водорода.

73) Зеленую NpO_2 (т. пл. 2300) и желтую PuO_2 (т. пл. 2100 °C) удобно получать прокаливанием нитратов или иодатов этих элементов. Теплоты образования двуокисей равны соответствеино 257 и 252 *ккал/моль*. Под действием NO_2 при 400 °C двуокись иептуния окисляется до Np_3O_8. Получить аналогичный окисел плутония не удается.

* Алнмарин И. П., Золотов Ю. А., Успехи химии, 1957, № 6, 625.

74) Как и для $U(OH)_4$, для зеленовато-серой $Np(OH)_4$ и зеленой $Pu(OH)_4$ (ПР = $= 7 \cdot 10^{-56}$) характерны довольно слабо выраженные основные свойства. Окисляемость их кислородом воздуха по приведенному ряду затрудняется настолько, что $Pu(OH)_4$ в щелочной среде практически устойчива.

75) Черная AmO_2 образуется при прокаливании $Am(NO_3)_3$ на воздухе (теплота ее образования из элементов оценивается в 240 *ккал/моль*). Отвечающая ей коричнево-черная гидроокись $Am(OH)_4$ может быть получена окислением $Am(OH)_3$ в щелочной среде гипохлоритом или персульфатом. В кислотах (HNO_3, $HClO_4$) она растворяется с диспропорционированием по схеме: $2Am^{IV} = Am^{III} + Am^{V}$. Для кюрия известна только черная CmO_2, полученная выдерживанием оксалата Cm^{III} в потоке смеси озона с кислородом при 650 °С. Прокаливанием берклия на воздухе была в микрограммовых количествах получена BkO_2, а длительным нагреванием Cf_2O_3 в атмосфере O_2 (300 °С, 100 *атм*) — черная CfO_2, при обычных условиях теряющая часть кислорода.

76) *Галоидопроизводные* типа $ЭГ_4$ тория и урана известны для всех галогенов, но UI_4 термически неустойчив (при нагревании легко переходит в UI_3). Для нептуния получить безводный тетраиодид вообще не удается, а для плутония в свободном состоянии может быть получен только тетрафторид. Таким образом, устойчивость индивидуальных галидов $ЭГ_4$ по ряду U — Np — Pu понижается. Однако в растворах NpI_4, $PuCl_4$ и $PuBr_4$ устойчивы, тогда как PuI_4 медленно переходит в PuI_3 с выделением иода. Для америция и кюрия известны только тетрафториды — оранжевый (в мелкораздробленном состоянии — коричневый) AmF_4 и желтый CmF_4, полученные фторированием их трифторидов. В микрограммовом количестве был получен и BkF_4.

77) Некоторые свойства тетрафторидов сопоставлены ниже:

	ThF_4	PaF_4	UF_4	NpF_4	PuF_4
Цвет	бесцв.	корич.	зеленый	зеленый	желтый
Теплота образования из элементов, *ккал/моль*	482	470	449	428	424
Температура плавления, °С	1100	1030	1003	830	1040
Температура кипения, °С	1680	1630	1450	1480	1430

Для расстояния $d(ЭF)$ в парах даются значения 2,14 (Th) и 2,06 Å (U). Помимо UF_4, существует черный U_2F_9, строение которого не вполне ясно, так как данными рентгеновского анализа установлена структурная эквивалентность в нем обоих атомов урана [$d(UF) = 2{,}31$ Å]. По ураниттетрафториду имеется специальная монография *.

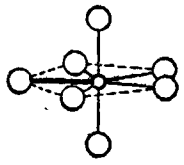


Рис. XI-59. Строение иона UF_7^{3-}.

78) Все перечисленные тетрафториды малорастворимы в воде (значения ПР для ThF_4 и UF_4 равны соответственно $5 \cdot 10^{-26}$ и $6 \cdot 10^{-22}$) и обладают тенденцией к комплексообразованию с фторидами наиболее активных металлов. При переходе по ряду Th^{+4}—Pu^{+4} эта тенденция усиливается. Продолжается ли ее нарастание при переходе к Am^{IV} и Cm^{IV} — не ясно. Основными типами образующихся комплексов являются $MЭF_5$, $M_2ЭF_6$, $M_3ЭF_7$, $M_4ЭF_8$ и $M_2Э_2F_9$ (где M — одновалентный металл). Примерами могут служить $CsThF_5$ (т. пл. 839), Cs_2ThF_6 (т. пл. 869) и Cs_3ThF_7 (т. пл. 980 °С). В частности, для всех элементов ряда Th — Cm были получены комплексы $LiЭF_5$, а для ряда Pa — Am — комплексы $(NH_4)_4ЭF_8$. Рентгеноструктурное изучение кристаллов K_3UF_7 показало, что ион UF_7^{3-} представляет собой пентагональную бипирамиду (рис. XI-59) с семью равными расстояниями $d(UF) = 2{,}26$ Å.

79) Комплексообразование с фтором стабилизирует Am^{IV} по отношению к воде: при обработке $Am(OH)_4$ концентрированными (10—15 *М*) растворами фторидов K, Rb, Cs, NH_4 образуются розовые жидкости с концентрацией Am^{IV} порядка 0,003—0,02 *М*. Находящиеся в равновесии с ними твердые фазы состоят из комплексных фторидов Am^{IV} (например, Rb_2AmF_6 в 10 *М* RbF или $(NH_4)_4AmF_8$ в 15 *М* NH_4F). При 0 °С ста-

* Гагаринский Ю. В., Хрипин Л. А. Тетрафторид урана. М., Атомиздат, 1966. 231 с.

билен и светло-желтый раствор CmF_4 в 15 *M* CsF (тогда как в растворах других фторидов Cm^{IV} быстро восстанавливается до Cm^{III}). В отсутствие большого избытка F^- ион Am^{+++} диспропорционирует по суммарной схеме $3Am^{IV} = 2Am^{III} + Am^{VI}$ и частично окисляет воду. Для кюрия характерна реакция последнего типа: $4Cm^{+++} + 2H_2O = 4Cm^{++} + 4H^+ + O_2$. По фтористым соединениям актинидов имеется монография *.

80) Для получения хлоридов и бромидов $ЭГ_4$ обычно используется накаливание соответствующего окисла с углем в токе паров галогена либо в парах $CГ_4$ или $AlГ_3$. Тетрагалиды протактиния (Г — Cl, Br, I) были получены по схеме $3PaГ_5 + Al = AlГ_3 + 3PaГ_4$ (в запаянном сосуде при 400 °С), а тетраиодиды урана и тория — прямым взаимодействием элементов. Некоторые свойства рассматриваемых галогенидов сопоставлены ниже:

	$ThCl_4$	$PaCl_4$	UCl_4	$NpCl_4$	$ThBr_4$	UBr_4	$NpBr_4$	ThI_4	UI_4
Цвет	бесцв.	желт.	зелен.	корнчн.	бесцв.	корнчн.	корнчн.	желт.	черн.
Теплота образования из элементов, *ккал/моль*	285	260	252	236	227	197	183	160	127
Температура плавления, °С	770	680	564	518	680	519	470	566	520
Температура кипения, °С	920	850	792	850	880	765		837	

Молекулы $ThCl_4$ и UCl_4 в кристаллах этих соединений представляют собой несколько искаженные тетраэдры с расстояниями d(ЭCl), равными соответственно 2,46 и 2,41 Å. Для молекулы UBr_4 в парах была найдена аналогичная структура с d(UBr) = 2,64 Å.

81) Все перечисленные галогениды хорошо растворимы и в растворах довольно сильно гидролизованы. Тенденция к комплексообразованию с соответствующими галогенидами одновалентных металлов выражена у них слабее, чем у фторидов, причем основным типом образующихся комплексов является $M_2ЭГ_6$. По ряду Cl — Br — I эта тенденция снижается. В отличие от $PuCl_4$ желтый Cs_2PuCl_6 устойчив. Ион $PuCl_6^{2-}$ представляет собой правильный октаэдр с атомом плутония в центре [d(PuCl) = 2,62 Å].

82) Для тория, протактиния и урана известны о к с о г а л и д ы общего типа $ЭОГ_2$, где Г — F, Cl, I (Th), Cl, Br, I (Pa) или F, Cl, Br (U). Лучше других изученный желтый $UOBr_2$ удобно получать термическим разложением $UOBr_3$ при 300 °С (в токе азота). С водой он легко образует зеленый раствор, в котором затем медленно протекает его гидролиз. При сильном накаливании все оксогалиды распадаются по схеме: $2ЭОГ_2 = ЭO_2 + ЭГ_4$.

83) Из р о д а н и д о в для тория были получены $Th(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ и некоторые комплексные производные, главным образом типа $M_4[Th(NCS)_8]$ (где M — Cs, Rb, K, NH_4). Аналогичные по составу зеленые комплексы известны и для урана.

84) Из солей четырехвалентных актинидов с анионами кислородных кислот нитраты растворимы хорошо, сульфаты — умеренно, а иодаты, фосфаты и оксалаты малорастворимы. Зеленый U^{++} и желто-зеленый Np^{++} медленно окисляются кислородом воздуха до UO_2^{++} и NpO_2^+. Коричневый Pu^{++} устойчив только в присутствии избытка сильной кислоты (например, в 6 *M* HNO_3), а при меньшей кислотности раствора подвергается диспропорционированию по схеме: $3Pu^{++} + 2H_2O = PuO_2^{++} + 2Pu^{+++} + 4H^+$. Твердые соли нередко имеют иной цвет, чем гидратированные ионы ($Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — розовый, а $K_2[Pu(NO_3)_6]$ — зеленый).

85) Для большинства солей четырехвалентных актинидов характерно комплексообразование с соответствующими солями наиболее активных металлов. Лучше других изучены комплексные производные тория. Его нитрат и сульфат способны образовывать комплексы типов: $M[Th(NO_3)_5]$, $M_2[Th(NO_3)_6]$, $M_2[Th(SO_4)_3]$, $M_4[Th(SO_4)_4]$, $M_8[Th(SO_4)_6]$. Оксалат тория с избытком $(NH_4)_2C_2O_4$ дает легкорастворимый $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$, что практически используется для отделения тория от лантана и лантанидов (при переработке монацитового песка). При действии соды на растворы

* Тананаев И. В., Николаев Н. С., Лукьянычев Ю. А., Аленчикова И. Ф. Химия фтористых соединений актинидов. М., Изд-во АН СССР, 1963. 228 с.

солей тория осаждается основной карбонат $ThOCO_3 \cdot 8H_2O$, который с избытком Na_2CO_3 дает легкорастворимый $Na_8[Th(CO_3)_5]$. Вследствие образования этого комплекса нерастворимая в воде $Th(OH)_4$ растворяется даже в разбавленных растворах карбонатов. Комплексы U^{IV} по типам и общему характеру похожи на аналогичные производные тория. По комплексным соединениям нептуния и следующих за ним актинидов имеется специальная монография *.

86) Из нормальных сульфидов $ЭS_2$ лучше других изучены производные тория и урана, хуже — NpS_2 и PuS_2. Коричневый ThS_2 (т. пл. 1905 °C) может быть получен взаимодействием элементов при 500 °C (теплота образования 110 *ккал/моль*), серо-черный US_2 — действием H_2S при 1300 °C на U_3O_8. По отношению к воде ThS_2 устойчив, а US_2 медленно разлагается ею. При накаливании на воздухе оба сульфида легко переходят в соответствующие окислы. Для всех четырехвалентных элементов ряда Th — Am получены оксосульфиды типа ЭOS, а для тория и урана известны также производные типов $ЭSe_2$, ЭOSe, $ЭTe_2$, ЭOTe.

87) Взаимодействием ThF_4 и UF_4 с $Al(BH_4)_3$ были получены бесцветный $Th(BH_4)_4$ (т. пл. 204 °C с разл.) и темно-зеленый $U(BH_4)_4$. Оба они представляют собой солеобразные кристаллические вещества, растворимые в эфире, энергично взаимодействующие с водой и легко разлагающиеся при нагревании. В частности, летучий $U(BH_4)_4$ около 100 °C переходит в коричнево-красный нелетучий $U(BH_4)_3$, взрывающийся при соприкосновении с воздухом. Аналогичные боргидриды могут быть, по-видимому, получены также для нептуния и плутония.

88) Для тория и урана известны кристаллические производные циклопентадиена (X § 2 доп. 34) общего типа $Э(C_5H_5)_4$, претерпевающие термическое разложение (в атмосфере азота) при 170 (Th) или 250 °C (U) и малорастворимые в бензоле. Бесцветный $Th(C_5H_5)_4$ водой разлагается, тогда как ярко-красный $U(C_5H_5)_4$ с ней не взаимодействует. Напротив, темно-красный $(C_5H_5)_3UCl$ растворим в воде (причем его зеленый раствор содержит ионы $(C_2H_5)_3U^+$ и Cl^-). Аналогичные пиклопентадиенилхлориды $(C_5H_5)_3ЭCl$ известны для тория и нептуния. Для урана получен также ацетилацетонат — $U(C_5H_7O_2)_4$.

89) При действии H_2O_2 на нейтральные или слабокислые растворы солей тория постепенно выделяются бесцветные осадки перекисных производных, состав которых по содержанию пероксидных групп переменен и максимально отвечает формуле $Th_4(O_2)_7$. Перекиси тория имеют не кислотный, а скорее основной характер, так как, помимо воды, осадки обычно содержат химически связанные анионы. Примером может служить пероксонитрат $Th_6(O_2)_{10}(NO_3)_4 \cdot 10H_2O$. Лучше других охарактеризован очень устойчивый пероксосульфат $Th(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$. Как окислители перекисные производные тория ведут себя подобно перекиси водорода.

90) Добавление H_2O_2 к растворам солей Pu^{IV} вызывает первоначально появление красно-коричневого окрашивания жидкости, после чего медленно выпадает объемистый зеленый осадок (осаждение наиболее полно при pH = 4). Так как по составу и свойствам этот осадок подобен перекисным производным тория, можно думать, что в его основе лежат аналогичные соединения с четырехвалентным плутонием.

91) При добавлении H_2O_2 к раствору $Np(OH)_4$ в 3 *M* HNO_3 медленно образуется осадок серовато-пурпурного цвета. По содержанию пероксидных групп он отвечает формуле $Np_2(O_2)_3$ и производится, по-видимому, от пятивалентного нептуния.

92) Соединения Pu^{III} могут быть получены в растворах восстановлением производных Pu^{IV} различными восстановителями, в частности SO_2 (на холоду реакция идет медленно, но в горячих растворах быстро). Для аналогичного получения соединений Np^{III} требуется уже более сильный восстановитель (Zn + кислота). Перевод U^{IV} в U^{III} с помощью цинка может быть осуществлен лишь в сильнокислой среде и при охлаждении. Имеются также указания на возможность восстановления Pa^{V} до Pa^{III}

---

* Гельман А. Д., Москвин А. И., Зайцев Л. М., Мефодьева М. П. Комплексные соединения трансурановых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 223 с.

действием на содержащий этот элемент раствор амальгамы цинка (в атмосфере водорода).

93) Из окислов *трехвалентных* актинидов производные Th — Np неизвестны, а Pu_2O_3 была получена накаливанием PuO_2 до 1800 °С в высоком вакууме. Теплота ее образования из элементов составляет 387 *ккал/моль*. По неустойчивости к действию окислителей этот окисел, по-видимому, похож на Ce_2O_3 (§ 6 доп. 12). Соответствующая гидроокись $Pu(OH)_3$ осаждается в виде грязно-голубого осадка ($ПР = 2 \cdot 10^{-20}$) при действии избытка аммиака на растворы солей Pu^{III}. Кислородом воздуха она очень быстро окисляется. В кислой среде Pu^{III} количественно окисляется перманганатом при комнатной температуре до Pu^{IV}, а при 60 °С — до Pu^{VI}.

94) Оранжево-красная Am_2O_3 была получена прокаливанием AmO_2 в токе водорода. Ее теплота образования из элементов оценивается в 420 *ккал/моль*. Отвечающая ей розовая гидроокись $Am(OH)_3$ осаждается аммиаком из разбавленных растворов солей Am^{III}. Белая Cm_2O_3 (т. пл. 2265 °С) была получена выдерживанием CmO_2 при 600 °С в высоком вакууме.

95) Сульфиды $Э_2S_3$ известны для ряда актинидов — Th, U, Np, Pu, Am. Помимо прямого синтеза из элементов, их получали и другими методами. Например, черный Np_2S_3 был получен длительной обработкой NpO_2 смесью паров $H_2S + CS_2$ при 1000 °С. Как правило, сульфиды эти имеют черную окраску. Теплоты образования коричневого Th_2S_3 (т. пл. 1950 °С) и черного Pu_2S_3 равны соответственно 259 и 256 *ккал/моль*. В ничтожных количествах был получен и черный Cf_2S_3. Интересной особенностью U_2S_3 является его полуметаллическая электропроводность. Для тория и урана известны и аналогичные по составу селениды и теллуриды, а для плутония — оксосульфид Pu_2O_2S. По сернистым производным актинидов (а также лантанидов, Sc, Y и La) имеется обзорная статья *.

96) Из солей трехвалентных актинидов хорошо растворимы производные NO_3^-, ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}; малорастворимы производные F^-, IO_3^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}. Ион Cm^{3+} бесцветен, тогда как для Am^{3+} характерна розовая окраска, для Pu^{3+} — синяя, для Np^{3+} — бледно-пурпуровая и для U^{3+} — красная. Важным отличием Cm^{III} и Am^{III} от лантанидов является гораздо лучшая растворимость их фторосиликатов. Интересным производным трехвалентного америция является его малорастворимый (10^{-5} *моль/л*) оранжевый перксенат — $Am_4(XeO_6)_3 \cdot 40H_2O$.

97) Комплексообразование в трехвалентном состоянии гораздо менее характерно для актинидов, чем в четырехвалентном. Однако некоторые комплексные производные были выделены. Примерами могут служить голубой $Na[Pu(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$ и зеленый $Cs_3PuCl_6 \cdot 2H_2O$. Установлено, что по ряду $Np^{+3} — Pu^{+3} — Am^{+3}$ устойчивость хлоридных и бромидных комплексов возрастает (причем хлориды устойчивее бромидов). Из фторидных комплексов получены $NaPuF_4$ и $NaAmF_4$.

98) Общим методом получения безводных галогенидов U^{III} и Np^{III} (а также PuF_3) служит восстановление соответствующих галогенидов $ЭГ_4$ нагреванием их в токе водорода. Галогениды Pu^{III} и Am^{III} (а также NpI_3) могут быть получены взаимодействием элементов. Некоторые свойства рассматриваемых соединений сопоставлены ниже (числовые данные частично по приближенным оценкам):

	UF_3	NpF_3	PuF_3	AmF_3	UCl_3	$NpCl_3$	$PuCl_3$	$AmCl_3$
Цвет	черн.	пурп.	пурп.	розов.	красн.	бесцв.	зелен.	розов.
Теплота образования из элементов, *ккал/моль*	357	360	375	382	213	216	227	249
Температура плавления, °С	1430	1380	1426	1393	840	802	760	850
Температура кипения, °С	2300	2200	2300	2070	1700	1500	1770	1750
	UBr_3	$NpBr_3$	$PuBr_3$	$AmBr_3$	UI_3	NpI_3	PuI_3	AmI_3
Цвет	красн.	зелен.	зелен.	бесцв.	черн.	коричн.	зелен.	желт.
Теплота образования из элементов, *ккал/моль*	170	174	188		155	120	133	
Температура плавления, °С	750		680		767	767	780	

* Самсонов Г. В., Радзиковская С. В., Успехи химии, 1961, № 1, 60.

Малорастворимый CmF_3 (т. пл. 1406 °С) может быть получен добавлением HF к водным растворам соединений Cm^{III}. Для $CmCl_3$ дается теплота образования 226 *ккал/моль*. Из производных следующих актинидов в ничтожных количествах получены BkF_3, $BkCl_3$ и $CfГ_3$ (где Г — Cl, Br, I).

99) Для плутония известны все возможные оксогалиды типа PuOГ (имеющие зеленый цвет), тогда как для других актинидов производные этого типа менее характерны (получены сероватый ThOF и красно-коричневый UOCl, а также в ничтожных количествах BkOCl, CfOCl, CfOBr и CfOI).

100) Обменной реакцией между UCl_3 и NaC_5H_5 в тетрагидрофуране был получен бронзовый $U(C_5H_5)_3$. Аналогичные «цены» известны для Pu, Am, Cm и Bk. Все они представляют собой твердые вещества, в отсутствие воздуха довольно устойчивые к нагреванию.

101) Взаимодействием тория с галоидами (I, Br, Cl) при определенных условиях (состава и температуры) были синтезированы галиды $ThГ_3$ и $ThГ_2$. Лучше других охарактеризованный ThI_2 известен в двух формах. Низкотемпературная (α) представляет собой мягкие черные кристаллы, обладающие хорошей электропроводностью и при взаимодействии с кислотами выделяющие водород. При нагревании выше 600 °С (в отсутствие воздуха) образуется β-форма — золотистое кристаллическое вещество с металлическим блеском, а выше 860 °С происходит диспропорционирование по схеме $2ThI_2 = ThI_4 + Th$. В качестве модели строения ThI_2 была предложена формула $Th^{4+}(I^-)_2(e)_2$. Теплоты образования из элементов ThI_3 и $ThCl_3$ оцениваются соответственно в 156 и 190 *ккал/моль*. Попытка получения ThF_3 окончилась неудачей.

102) Если отвлечься от только что рассмотренных производных тория и рассматриваемых ниже окислов ЭО и сульфидов ЭS, то из индивидуальных соединений *двухвалентных* актинидов известен пока только $CfBr_2$ (полученный восстановлением $CfBr_3$ в токе водорода при 650 °С). Однако в растворах трехвалентный нобелий является сильным окислителем (нормальный потенциал $No^{+3} + e = No^{+2}$ в кислой среде составляет около +1,5 *в*), т. е. наиболее устойчиво для него двухвалентное состояние. Подобным же образом было показано, что для менделевия состояния Md^{III} и Md^{II} примерно одинаково характерны (нормальный потенциал $Md^{+3} + e = Md^{+2}$ около —0,2 *в*). Сообщалось, что в содержащих примесь трехвалентного калифорния растворах $EuSO_4$ устанавливается равновесие по схеме $Cf^{+3} + Eu^{+2} \rightleftharpoons Cf^{+2} + Eu^{+3}$. Имеются также указания на возможность существования в растворах Am^{II}, Es^{II} и Fm^{II}.

103) При растворении Th, U, Np, Pu в концентрированной HCl (без доступа воздуха) остаются небольшие черные осадки окислов ЭО (образующихся, по-видимому, за счет побочной реакции $Э + H_2O = ЭО + H_2$). Окислы такого состава были получены и сухим путем. Черный окисел AmO образуется в результате восстановления AmO_2 водородом при 800 °С, а PaO обнаружен в поверхностном слое на металле.

Аналогичные по составу сульфиды ЭS известны для плутония, урана и тория. Все эти вещества кристаллизуются по типу NaCl, который характерен также для MgO и ряда других окислов и сульфидов двухвалентных металлов. С точки зрения и состава, и структуры двухвалентность актинидов в рассматриваемых соединениях не вызывает, казалось бы, никаких сомнений.

Однако перечисленные вещества, равно как тоже кристаллизующиеся по типу NaCl нитриды ЭN (известные для Th, U, Np и Pu) и карбиды ЭС (известные для U, Np и Pu), имеют вид и характер металлов. Несмотря на различие типичных валентностей O, N и C, ядерные расстояния в кристаллах UO (2,46), UN (2,44) и UC (2,48 Å) почти одинаковы. Очевидно, что это обстоятельство трудно совместить с представлением о разной валентности урана во всех трех соединениях. Приписывать же ему какую-либо определенную валентность тоже нет достаточных оснований, особенно если учитывать наличие у рассматриваемых веществ металлических свойств, т. е. слабо связанных электронов. В общем, вопрос о валентности актинидов в производных типа ЭX не может быть пока решен однозначно.

104) Для теплот образования окислов ЭО из элементов даются следующие значения (*ккал/моль*): 145 (Th), 135 (Pa), 129 (U), 115 (Pu). Ядерные расстояния d(ЭO)

в их кристаллах равны (Å): 2,60 (Th), 2,48 (Pa), 2,46 (U), 2,50 (Np), 2,47 (Pu), 2,48 (Am), т. е. по ряду Pa — Am почти не изменяются. Температуры плавления ThO, UO и PuO оцениваются в 1900, 2500 и 1000 °C. Следует отметить, что химическая индивидуальность некоторых рассматриваемых окислов не бесспорна (т. е. они, возможно, являются фазами переменного состава в системах Э — $ЭO_2$).

105) Для сульфидов типа ЭS, а также аналогичных им по структуре селенидов и теллуридов определены следующие значения ядерных расстояний (Å):

ThS	ThSe	ThTe	US	USe	UTe	PuS	PuTe
2,84	2,93	3,31	2,74	2,83	3,07	2,76	3,09

Теплоты образования ThS (т. пл. 2200 °C) и US оцениваются соответственно в 100 и 73 *ккал/моль*. Лучше других изученный US представляет собой тугоплавкие (т. пл. 2460 °C) желтые кристаллы с металлическим блеском, растворимые в неорганических кислотах, но не растворяющиеся в CH_3COOH и растворах щелочей.

106) Из нитридов, помимо типа ЭN, для тория известен желтый Th_3N_4 (но не Th_2N_3, который оказался в действительности оксонитридом OTh_2N_2), а для урана — U_2N_3. Под высоким давлением азота (выше 100 *атм*) может быть получен также UN_2 (по другим данным, U_5N_9). Теплота образования из элементов лучше других изученного пурпурного UN (т. пл. 2850 °C под давлением N_2 в 2,5 *атм*) составляет 71 *ккал/моль*. Весьма тугоплавки также ThN (т. пл. 2630), NpN (2560) и PuN (2580 °C). Ядерные расстояния в кристаллах нитридов ЭN урана, нептуния и плутония практически одинаковы (2,45 Å). Нитрид урана не реагирует с кислотами (HCl, H_2SO_4), но легко окисляется на воздухе. Взаимодействием тория с NH_3 при 340 °C был получен его нмид $Th(NH)_2$, а при 550 °C — имидонитрид $HNTh_2N_2$. Для тория и урана известны нитрогалиды NЭГ (где Г — F, Cl, Br, I), а для урана — и имидохлорид U(NH)Cl.

107) Из фосфидов рассматриваемых элементов описаны Th_3P_4, ThP, UP, U_3P_4, U_2P_3, UP_2, Np_3P_4, PuP. Известны также арсениды (ThAs, Th_3As_4, $ThAs_2$, UAs, UAs_2, PuAs), антимониды (ThSb, Th_3Sb_4, $ThSb_2$, USb_2) и висмутиды (Th_3Bi_4, $ThBi_2$, UBi, U_3Bi_4, UBi_2). Для некоторых из приведенных соединений установлена структура типа NaCl с ядерными расстояниями (Å): 2,92 — ThP, 2,79 — UP, 2,82 — PuP, 2,98 — ThAs, 2,93 — PuAs, 3,18 — UBi.

108) Карбиды типов ЭС и $ЭC_2$ известны для Th, U, Np и Pu. Были получены также U_2C_3 и Pu_2C_3. Все они представляют собой твердые тугоплавкие вещества (температуры плавления в области 2500 °C). Теплоты образования из элементов определены (*ккал/моль*): 21 — UC, 25 — PuC, 45 — ThC_2, 39 — UC_2. По структуре красновато-серый UC_2 сходен с CaC_2 (рис. X-5), причем расстояние d(CC) в его кристалле равно 1,34 Å (что соответствует двойной связи между атомами углерода). В мелко раздроблением состоянии UC_2 пирофорен. С водой он реагирует значительно быстрее фиолетового UC. Желтый ThC_2 тоже постепенно разлагается водой (и еще легче кислотами уже при обычных условиях.

109) Силициды типа $ЭSi_2$ получены для тория, урана, нептуния и плутония. Теплоты образования $ThSi_2$ и USi_2 (т. пл. 1700 °C) из элементов составляют соответственно 42 и 31 *ккал/моль*. Известны также Th_3Si_2, ThSi, U_3Si, U_3Si_2, USi, USi_3. Силициды урана нашли применение в области использования ядерной энергии.

110) Для боридов характерны соединения типов $ЭB_2$ (Э — U, Pu), $ЭB_4$ (Th, U, Pu), $ЭB_6$ (Th, Pu) и $ЭB_{12}$ (U, Pu). Борид UB_{12} устойчив по отношению к HCl и HF (даже кипящим), лишь очень медленно взаимодействует с кипящей концентрированной H_2SO_4, но легко растворяется в смеси азотной кислоты с перекисью водорода.

111) Интересны дипиридильные производные урана, в которых значность этого элемента равна нулю. Темно-зеленые игольчатые кристаллы U(Dipy)$_4$ (полученные взаимодействием UCl_4 с Li_2Dipy в тетрагидрофуране) нерастворимы в воде и окисляются на воздухе. Известен также U(Dipy)$_3$, в котором d(UN) = 2,10 Å. Попытки получения карбонила урана окончились неудачей, а указание на возможность существования карбонила тория имеется лишь в патентной заявке (X § 7 доп. 71).

XII

Вторая группа периодической системы

	4		
	Be		
2 2	9,01218		
	12		
	Mg		
2 8 2	24,305		
	20		
2 8 8 2	**Ca**		
	40,08	*30*	
		Zn	2 18 8 2
		65,38	
2 8 18 8 2	*38*		
	Sr		
	87,62	*48*	2 18 18 8 2
		Cd	
		112,40	
2 8 18 18 8 2	*56*		
	Ba		
	137,34	*80*	2 18 32 18 8 2
		Hg	
		200,59	
2 8 18 32 18 8 2	*88*		
	Ra		
	226,0254		

От рассмотренных ранее групп периодической системы вторая отличается одинаковостью структуры внешнего электронного слоя у атомов всех входящих в нее элементов. С другой стороны, второй снаружи слой, оставаясь законченным, у отдельных их представителей различен. Обстоятельство это налагает свой отпечаток на свойства соответствующих атомов и ионов и обусловливает разделение следующих за магнием элементов на две подгруппы: кальция и цинка.

Наличие во внешнем слое всех рассматриваемых атомов только двух электронов говорит за отсутствие тенденции к их дальнейшему присоединению. Напротив, сравнительно легко должна происходить отдача электрона с образованием максимально двухвалентных положительных ионов.

Подобно паре B—Si, бериллий в некоторых отношениях проявляет большое сходство со вторым элементом соседней группы — алюминием.

§ 1. Бериллий и магний. Первый из этих элементов принадлежит к числу довольно распространенных: на долю *бериллия* приходится около 0,001% общего числа атомов земной коры. Содержание в последней *магния* составляет 1,4%, и элемент этот является, следовательно, одним из наиболее распространенных. Кроме различных минералов и горных пород, соединения магния постоянно содержатся в водах океана, а также в растительных и животных организмах.[1–3]

Помимо многочисленных силикатов, магний встречается на земной поверхности главным образом в виде углекислых минералов доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) и магнезита ($MgCO_3$). Первый иногда образует целые горные хребты, второй также встречается в очень больших скоплениях. Под слоями различных наносных пород совместно с залежами каменной соли иногда

находятся и легкорастворимые минералы Mg, из которых наиболее важен карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), служащий обычным исходным сырьем для получения металлического магния. Колоссальные запасы карналлита имеются в Соликамске, где этот минерал залегает пластами мощностью до 100 *м*. Значительно реже встречаются в природе минералы бериллия, важнейшим из которых является берилл [$Be_3Al_2(SiO_3)_6$ или $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$].[4–6]

В элементарном состоянии Be и Mg могут быть получены электролизом их расплавленных солей. При получении бериллия обычно пользуются смесью $BeCl_2$ и NaCl, при получении магния — обезвоженным карналлитом или хлористым магнием.[7–9]

Бериллий и магний представляют собой блестящие металлы, на воздухе покрывающиеся тонкой окисной пленкой, придающей им матовый вид и предохраняющей их от дальнейшего окисления. Важнейшие константы обоих элементов сопоставлены ниже:

	Плотность, *г/см*³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Электропроводность (Hg = 1)
Be	1,85	1283	2470	23
Mg	1,74	650	1103	22

Светло-серый бериллий довольно тверд и хрупок, серебристо-белый магний значительно мягче и пластичнее. Оба элемента (особенно Mg) находят значительное практическое применение.[10–14]

При нагревании на воздухе Be и Mg сгорают с образованием окисей ЭО. Оба элемента легко соединяются с галоидами, а при нагревании также с серой и азотом. Реакции сопровождаются большим выделением тепла, причем магний реагирует, как правило, энергичнее бериллия. С водородом непосредственно соединяется лишь магний (при нагревании под давлением).[15, 16]

Вода на бериллий не действует. Магний почти не взаимодействует с холодной водой, но медленно выделяет из нее водород при кипячении. Разбавленные кислоты легко растворяют не только магний, но и бериллий. В своих соединениях оба элемента двухвалентны.[17–19]

Окиси бериллия и магния представляют собой весьма тугоплавкие белые порошки. В кислотах они легкорастворимы. Окись бериллия растворяется также в сильных щелочах. С водой окиси ЭО соединяются, образуя гидроокиси $Э(OH)_2$.[20–24]

Белые аморфные *гидроокиси* бериллия и магния очень малорастворимы в воде. Растворенная часть $Mg(OH)_2$ диссоциирована по типу основания, а $Be(OH)_2$ имеет амфотерный характер и диссоциирует по суммарной схеме:

$$Be^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows Be(OH)_2 \equiv H_2BeO_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + BeO_2''$$

Ввиду слабости кислотных свойств $Be(OH)_2$ соли с анионом BeO_2^{2-} (бернллаты) в водном растворе очень сильно гидролизованы. Основные свойства $Be(OH)_2$ выражены гораздо отчетливее кислотных, но все же значительно менее, чем у $Mg(OH)_2$, являющейся основанием средней силы. В соответствии со своим химическим характером $Be(OH)_2$ растворяется и в сильных щелочах, и в кислотах, а гидроокись магния — только в кислотах.[25–32]

Большинство *солей* бериллия и магния хорошо растворимо в воде. Растворы содержат бесцветные ионы $Э^{\cdot\cdot}$. Присутствие иона $Mg^{\cdot\cdot}$ сообщает жидкости горький, иона $Be^{\cdot\cdot}$ — сладковатый вкус. Соли Be заметно гидролизуются водой уже при обычных температурах, соли Mg и

сильных кислот — лишь при нагревании раствора. Все соединения бериллия очень ядовиты.[33–74]

По химическому характеру оба рассматриваемых элемента, в общем, похожи друг на друга. Основные различия между ними связаны со значительным увеличением ионного радиуса при переходе от Be^{2+} (0,34 Å) к Mg^{2+} (0,78 Å).

Дополнения

1) Элементарный *бериллий* впервые получен в 1828 г., *магний* — в 1808 г. Первый является «чистым» элементом (^{9}Be), а второй слагается из трех изотопов — ^{24}Mg (78,6), ^{25}Mg (10,1) и ^{26}Mg (11,3%). По бериллию имеются обзорная статья* и ряд монографий**.

2) Строение внешних электронных оболочек атомов Be ($2s^2$) и Mg ($3s^2$) соответствует их нульвалентному состоянию. Возбуждение до обычного двухвалентного ($2s2p$ и $3s3p$) требует затраты соответственно 63 и 62 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации атома бериллия равны 9,32 и 18,21 *эв*, а магния — 7,64 и 15,03 *эв*. Их сродство к электрону отрицательно: —0,2 (Be) и —0,3 *эв* (Mg).

3) Живое вещество содержит магний в количествах порядка сотых долей процента, а в состав хлорофилла входит до 2% Mg. Общее содержание этого элемента в живом веществе оценивается величиной порядка 10^{11} *т*. Еще несравненно больше находится его в океане: приблизительно $6 \cdot 10^{16}$ *т*. При недостатке магния приостанавливается рост и развитие растений. Накапливается он преимущественно в семенах. Введение магниевых соединений в почву заметно повышает урожайность некоторых культурных растений (в частности, сахарной свеклы), а в пищу кур — прочность яичных скорлуп. Для человека (особенно пожилого возраста) соединения магния важны главным образом тем, что предотвращают спазмы сосудов. Относительно велико их содержание в сушеных фруктах.

4) В большинстве своих первичных минералов магний тесно связан с кремнеземом. Таковы, например, оливин $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$ и реже встречающийся форстерит (Mg_2SiO_4). На поверхности Земля он легко образует водные силикаты, примером которых может служить серпентин ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

5) Богатые месторождения бериллв (т. пл. 1650 °C) встречаются очень редко (но в одном из них были обнаружены отдельные кристаллы с массой до 16 *т*). Еще раже встречаются минералы хризоберилл $[Be(AlO_2)_2]$ и фенакит (Be_2SiO_4). Бо́льшая часть бериллия земной коры распылена в качестве примесей к минералам ряда других элементов, особенно алюминия. Бериллий содержится также в глубинных осадках морей и золе некоторых каменных углей.

6) Различно окрашенные примесями прозрачные разновидности берилла известны как драгоценные камни. Сюда относится темно-зеленые (от примеси соединений хрома) изумруды, голубые аквамарины и др. Хорошие изумруды очень редки и считались самыми дорогими из всех драгоценных камней. Как и рубины, их можно получать искусственно, но это гораздо труднее (требуется 1550 °C под давлением 150 тыс. *атм*). Крупнейший естественный изумруд весил 1795 карат. Кристаллы аквамарина достигают иногда гигантских размеров: самый крупный из них весил 100 *кг*.

---

* Шуберт Дж., Успехи химии, 1961, № 4, 550

** Влешинский С. В., Абрамова В. Ф., Дружинин И. Г., Винер Л. Р., Сургай В. Т. Химия бериллия. Фрунзе, Изд-во АН Кирг. ССР, 1955, 201 с.

Силина Г. Ф., Заремба Ю. И., Бертина Л. Э. Бериллий. М., Атомиздат, 1960. 120 с.

Уайт Д., Бёрк Дж. Бериллий. Пер. с англ., под ред. М. Б. Рейфмана. М., Издатинлит, 1960. 616 с.

Дарвин Дж., Баддери Дж. Бериллий. Пер. с англ., под ред. М. Б. Рейфмана. М., Издатинлит, 1962. 322 с.

Эверест Д. А. Химия бериллия. Пер. с англ., под ред. В. П. Маширева. М., «Химия», 1968. 224 с.

7) Схема небольшой установки для получения металлического магния показана на рис. XII-1. Расплавленная соль помещается в железном сосуде, одновременно являющемся катодом. Анодом служит графитовый стержень, заключенный в мелкопористой керамиковой трубке, по которой удаляется получающийся при электролизе хлор. Во избежание окисления собирающегося в верхней части сосуда жидкого магния над ним пропускают медленный ток водорода. Современные промышленные электролизеры для получения металлического магния имеют более сложную конструкцию. Получение 1 *т* металла требует затраты около 20 тыс. *квт·ч* электроэнергии.

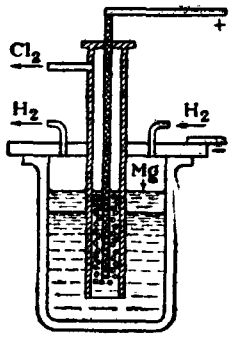


Рис. XII-1. Схема электролизера для получения магния.

8) Наряду с обычным электролитическим большой интерес представляют электротермические методы получения магния, значение которых с каждым годом возрастает. Первый из них основан на обратимости реакции $MgO + C + 153$ *ккал* $\rightleftarrows CO + Mg$, равновесие которой при очень высоких температурах (выше 2000 °С) смещено вправо.

Практически процесс проводят, накаливая тесную смесь MgO (получаемой обжигом природного магнезита) с измельченным антрацитом в дуговой электрической печи. Выделяющиеся пары тотчас по выходе из печи разбавляют большим объемом сильно охлажденного водорода, благодаря чему температура их сразу снижается до 150—200 °С и равновесие не успевает сместиться влево. Осаждающийся в виде пыли металлический магний (содержащий примеси MgO и C) затем переплавляют. Получаемый подобным образом металл характеризуется высокой чистотой (99,97%).

При другом электротермическом методе получения магния в качестве восстановителя используется не углерод, а кремний (обычно применяют ферросилиций с содержанием не менее 75% Si). Сырьем служит обожженный доломит, смесь которого с кремнием накаливают под сильно уменьшенным давлением выше 1200 °С. Реакция в этих условиях идет по уравнению $2(CaO \cdot MgO) + Si + 124$ *ккал* $= Ca_2SiO_4 + 2Mg$, причем единственным летучим ее продуктом являются пары магния.

9) Эквимолярная смесь $BeCl_2$ с NaCl плавится при 224 °С. Помимо электролиза, для получения металлического бериллия широко используется проводимая при постепенном нагревании до 1300 °С реакция по схеме: $BeF_2 + Mg = MgF_2 + Be + 44$ *ккал*. Такой путь, по-видимому, рентабельнее (т. е. экономически выгоднее) электролитического.

10) Теплоты плавления бериллия и магния равны соответственно 2,8 и 2,1, теплоты испарения — 74 и 31, теплоты возгонки (при 25 °С) — 78 и 35 *ккал/г-атом*. В парах бериллий, по-видимому, одноатомен, а пары магния содержат и молекулы Mg_2 (энергия диссоциации которых оценивается в 7 *ккал/моль*). Сжимаемость бериллия очень мала, магния — значительно больше (под давлением в 100 тыс. *ат* объем Be уменьшается до 0,96, а Mg — до 0,85 исходного). Аллотропические модификации обоих элементов неизвестны.

11) Непосредственное использование металлического *магния* довольно ограниченно (по объему). Он расходуется в качестве отрицательного электрода при электрохимической защите от коррозии морских судов и трубопроводов, применяется в металлургии (как раскислитель), для конструирования некоторых гальванических элементов и т. д.

12) Из сплавов магния чаще всего применяются «магналий» и «электрон». Первый представляет собой сплав Al с 5—30% Mg. Магналий тверже и прочнее чистого алюминия, легче последнего обрабатывается и полируется. Под техническим названием «электрон» понимаются вообще сплавы, в которых магний является главной составной частью. Обычно подобные сплавы содержат Al (до 10,5), Zn (до 4,5) и Mn (до 1,7%). Иногда в них вводят также Cu, Be, Tl и др. Обладая прекрасными механическими свойствами, «электрон» по плотности (около 1,8 *г/см*^{3}) лишь немногим превышает чистый Mg. Как «магналий», так и «электрон» на воздухе покрываются

защитной окисной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления. Введение 0,05% Mg в чугун резко повышает его ковкость и сопротивление разрыву. Интересно, что из сплава магния с небольшим количеством индия был получен монокристалл, способный под действием прилагаемой по определенному (вертикальному для рис. XII-39) направлению внешней силы уже при сравнительно низких температурах в несколько раз увеличивать свою длину без разрыва. Ежегодная мировая выплавка магния составляет около 150 тыс. *т* (без СССР).

13) Основным потребителем металлического бериллия, как такового, является в настоящее время ядерная энергетика. Так как бериллий меньше всех остальных устойчивых на воздухе металлов (например, в 17 раз меньше Al) задерживает рентгеновские лучи, он является незаменимым материалом для изготовления тех частей рентгеновских трубок, сквозь которые происходит выпускание лучей наружу. Для этой цели применяются пластинки из Be толщиной 1—2 *мм*. Интересной особенностью металлического бериллия является исключительно большая скорость распространения в нем звука — 12,6 *км/сек*. В жидком состоянии бериллий смешивается со многими металлами (Al, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni и др.), но не смешивается с магнием. Обусловлено это, по-видимому, большим различием атомных радиусов Be (1,13) и Mg (1,60 Å).

14) Добавка бериллия к меди сильно повышает ее твердость, прочность и химическую стойкость. У содержащего 3% бериллия сплава сопротивление на разрыв в 4 раза больше, чем у чистой меди. Сплав последней с 2% Be вдвое тверже нержавеющей стали и очень устойчив по отношению к механическим и химическим воздействиям. При содержании 0,5—1,3% бериллия его сплав с медью имеет прекрасный золотистый цвет и отличается большой звучностью при ударе. Добавка 0,01—0,02% бериллия к меди повышает ее электропроводность. Подобным же образом малая добавка бериллия (0,005%) к магниевым сплавам повышает их сопротивление окислению. Очень хорошие результаты дает аналогичная алитирование (XI § 2 доп. 13) обработка бериллием поверхности изделий из чугуна и стали. Присадка 1% Be к рессорной стали сильно повышает прочность и долговечность вырабатываемых из нее изделий. В частности, пружины из такой стали не теряют упругости даже при красном калении.

15) В компактном состоянии магний воспламеняется на воздухе около 650, бериллий — около 900 °C. Помимо окисей ЭО, при сгорании обоих элементов на воздухе образуются их нитриды $Э_3N_2$. На очень сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и в фотографии («магниевая вспышка»). В обоих случаях магний обычно смешивается с веществами, легко отдающими кислород. Ракетный осветительный состав может содержать, например, 45% Mg, 48 — $NaNO_3$ и 7 — связующего органического вещества.

16) Ниже сопоставлены теплоты образования некоторых соединений бериллия и магния, рассчитанные в *ккал* на г р а м м - э к в и в а л е н т металла:

	F	Cl	Br	I	O	S	N
Be	121	59	44	20	72	28	23
Mg	134	77	62	43	72	42	19
Отношение Be/Mg	0,90	0,77	0,71	0,47	1,00	0,47	1,21

Из приведенных данных видно, что теплоты образования аналогичных производных бериллия и магния близки при сравнительно малых объемах металлоидных атомов (F, O, N) и сильно расходятся при больших (Cl, Br, I, S). Так как сам атом бериллия гораздо меньше атома магния, это свидетельствует о значительной роли объемных соотношений при образовании рассматриваемых соединений.

17) Н о р м а л ь н ы е п о т е н ц и а л ы Be и Mg равны соответственно —1,85 и —2,37 *в* (в кислой среде) или —2,62 и —2,69 *в* (в щелочной среде). Поэтому оба металла должны были бы разлагать воду. Однако при обычной температуре (а для Be и при нагревании) такое разложение практически не происходит.

Обусловлено это малой растворимостью окисей обоих элементов, образующих защитный слой на поверхности металлов. По характеру и толщине окисной пленки

бернллий подобен алюминию (XI § 2 доп. 16). Окисная пленка на поверхности магния толще и рыхлее, а ее защитное действие выражено гораздо слабее.

18) И бернллий, и магний легко растворимы в разбавленных кислотах, не являющихся окислителями (HCl, H_2SO_4 и др.), но с HNO_3 бериллий реагирует только при нагревании. В HF бериллий легко растворяется, тогда как магний практически нерастворим в ней (из-за образования на его поверхности защитного слоя малорастворимого MgF_2).

19) Растворы сильных щелочей практически не действуют на магний, но растворяют бериллий (разбавленные при нагревании, а концентрированные уже на холоду) с образованием соответствующих бериллатов, например, по схеме $2NaOH + Be = Na_2BeO_2 + H_2$. С водным раствором аммиака бериллий не реагирует. Магний с ним также почти не реагирует, но постепенно растворяется в растворе солей аммония (по схеме $2NH_4^+ + Mg = Mg^{++} + H_2 + 2NH_3$). Бериллий из солей аммония растворяется лишь в крепком растворе фторида (по схеме: $Be + 4NH_4F = (NH_4)_2BeF_4 + H_2 + 2NH_3$) или в растворе бифторида. Как видно из приведенных схем, химизм растворения обоих металлов различен (магний образует гидратированные катионы, а бериллий — комплексные анионы). Для ядерной энергетики существенно то обстоятельство, что бериллий не взаимодействует с расплавленным металлическим натрием.

20) Ядерные расстояния Э—О в кристаллах BeO (т. пл. 2580) и MgO (2850 °C) равны соответственно 1,64 и 2,10 Å, а у их индивидуальных молекул (в парах) — 1,33 и 1,75 Å. Пары обоих окислов сильно диссоциированы на элементы. Для энергий диссоциации даются значения 106 (Be) или 94 (Mg) *ккал/моль*. В отличие от MgO пар окиси бериллия содержит не только молекулы BeO и продукты их термической диссоциации, но также полимерные молекулы $(BeO)_n$, где $n = 2$—6. Предполагается, что полимеры со значениями $n > 2$ обладают циклическим строением. Сплав обеих окисей имеет минимальную температуру плавления (1838 °C) при 69 мол.% BeO.

21) Обе окиси растворимы в кислотах тем труднее, чем сильнее они были предварительно прокалены. Такое снижение реакционной способности обусловлено в данном случае только укрупнением кристаллов. При хранении на воздухе окись магния постепенно поглощает влагу и CO_2, переходя в $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$.

22) Сплавленная окись бериллия хорошо проводит тепло и устойчива к температурным колебаниям (в меньшей степени то же относится к MgO). Она обладает большим электрическим сопротивлением даже при высоких температурах. Сделанные из нее тигли выдерживают нагревание до 2000 °C и химически стойки по отношению почти ко всем металлам, кислотам (кроме HF) и растворам щелочей. Широкое применение находит BeO в ядерной энергетике. По-видимому, перспективно использование окиси бериллия (или керамических материалов на ее основе) для изготовления некоторых деталей реактивных двигателей и газовых турбин. По окиси бериллия имеется специальная монография *.

23) Окись магния изредка встречается в природе (минерал периклаз). Получаемая прокаливанием природного магнезита MgO является исходным продуктом для изготовления различных огнеупорных изделий и искусственных строительных материалов («ксилолит» и др.). Чистая окись магния («жженая магнезия») находит применение в медицине как средство от изжоги и легкое слабительное. Кашица из замешанной на очищенном бензине окиси магния может быть использована для снятия с бумаги жировых и масляных пятен: ею смазывают пятно и дают бензину испариться, после чего удаляют сорбировавшую жир окись магния.

24) В основе ксилолита лежит магнезиальный цемент, получаемый смешиванием предварительно прокаленной при 800 °C окиси магния с 30%-ным водным раствором $MgCl_2$ (на 2 вес. ч. MgO лучше всего брать 1 вес. ч. безводного $MgCl_2$). Вследствие образования полимерной структуры из атомов магния, связанных друг с другом посредством гидроксильных групп или атомов хлора, смесь через несколько часов дает белую, очень прочную и легко полирующуюся массу.

* Беляев Р. А. Окись бериллия. М., Госатомиздат, 1962. 239 с.

При изготовлении ксилолита к исходной смеси примешивают опилки и т. п. Кроме ксилолита, используемого главным образом для покрытия полов, на основе магнезиального цемента часто готовят жернова, точильные камни и т. д.

25) Осаждение $Be(OH)_2$ в процессе нейтрализации кислого раствора наступает около pH = 5,7, а $Mg(OH)_2$ — при pH = 10,5. Наиболее надежные значения произведений растворимости этих гидроокисей в свежеосажденном (аморфном) или окристаллизованном состояниях при 25 °C равны, по-видимому, $2 \cdot 10^{-21}$ или $3 \cdot 10^{-22}$ (Be) и $6 \cdot 10^{-10}$ или $1 \cdot 10^{-11}$ (Mg). Их вторые константы диссоциации по основному типу характеризуются значениями $3 \cdot 10^{-8}$ ($BeOH^+$) и $3 \cdot 10^{-3}$ ($MgOH^+$).

26) Гидроокись магния встречается в природе (минерал брусит). Помимо кислот она растворима в растворах солей аммония (что важно для аналитической химии). Растворение, например, в NH_4Cl протекает по схеме $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ и обусловлено образованием сравнительно малодиссоциированной (особенно в присутствии избытка NH_4Cl) гидроокиси аммония. Подобно $Mg(OH)_2$, ведут себя и многие другие гидроокиси металлов, хотя и мало, но все же заметно растворимые в воде [например, $Mn(OH)_2$]. Напротив, практически нерастворимые в воде гидроокиси, например $Be(OH)_2$, нерастворимы и в растворах солей аммония. Однако в растворах этилендиамина гидроокись бериллия растворяется.

27) Для технологии бериллия важно то обстоятельство, что его гидроокись, в противоположность $Al(OH)_3$, хорошо растворима в растворе $(NH_4)_2CO_3$ (или в насыщенном растворе $NaHCO_3$). Этим иногда пользуются для отделения Be от Al при переработке берилла. Последний первоначально сплавляют с K_2CO_3, и полученный сплав для осаждения кремневой кислоты обрабатывают при нагревании разбавленной H_2SO_4. Бо́льшую часть алюминия выделяют в виде калиевых квасцов, а остаток его (и примеси Fe) осаждают раствором $(NH_4)_2CO_3$. Из подкисленного HCl фильтрата кипячением удаляют CO_2 и затем осаждают $Be(OH)_2$ аммиаком. Для окончательной очистки пользуются повторной обработкой $Be(OH)_2$ углекислым аммонием или перекристаллизацией и возгонкой основного ацетата бериллия.

28) При нагревании гидроокиси бериллия на воздухе она начинает терять воду уже выше 230 °C (но полное обезвоживание достигается лишь при 500 °C). Однако при очень высоких температурах молекулы $Be(OH)_2$ устойчивы. Поэтому накаливание BeO в струе водяного пара выше 1000 °C сопровождается заметным образованием и последующим распадом $Be(OH)_2$, что практически сводится к возгонке окиси бериллия. В случае MgO такая летучесть с водяным паром не наблюдается.

29) Полная константа диссоциации H_2BeO_2 (на $2H^+ + BeO_2''$) оценивается значением $2 \cdot 10^{-30}$. Свежеосажденная $Be(OH)_2$ растворяется в избытке разбавленного раствора щелочи, но при стоянии такого раствора вновь выделяется ее кристаллическая форма, которая растворима только в очень крепких (10 н.) растворах щелочи. Выделение бериллатов возможно лишь из спиртовых растворов. Подобным путем были получены бесцветные K_2BeO_2 и Na_2BeO_2. В водной среде при отсутствии избытка щелочи обе соли практически нацело гидролизованы. Сухим путем были получены и берриллаты некоторых двухвалентных металлов.

30) Хотя для гидроокиси магния кислотная функция совершенно нехарактерна, однако взаимодействием $Mg(OH)_2$ с 65%-ным раствором NaOH при 100 °C был получен бесцветный кристаллический гидроксомагниезат натрия — $Na_2[Mg(OH)_4]$. Известны и аналогичные производные типа $Э_2[Mg(OH)_6]$, где Э — Sr, Ba. Все эти соединения при контакте с водой подвергаются полному гидролизу.

31) Для обоих элементов известны аналогичные гидроокисям этоксидные производные $Э(OC_2H_5)_2$. Лучше изученный этоксид магния может быть получен взаимодействием его амальгамы со спиртом. Он представляет собой белый порошок, растворимый в спирте и разлагаемый водой. В качестве аналога бериллатов можно рассматривать этоксидный комплекс $K_2[Be(OC_2H_5)_4]$.

32) Взаимодействием свежеосажденной $Mg(OH)_2$ с 30%-ной H_2O_2 при 0 °C была получена перекись магния — MgO_2. Она описывается как бесцветное микрокристаллическое вещество [d(OO) = 1,50, d(MgO) = 2,08 Å], малорастворимое в воде и по-

степенно разлагающееся при хранении на воздухе. Данные эти, по-видимому, нельзя считать достоверными: возможно, что в действительности был получен гидрат перекиси (известны $2MgO_2 \cdot H_2O$ и $MgO_2 \cdot H_2O$). Нагревание последнего из них сопровождается при 100 °С его обезвоживанием, а при 375 °С — переходом MgO_2 в MgO. Теплота образования MgO_2 из элементов оценивается в 149 *ккал/моль*. Содержащие ее препараты находят применение при отбелке тканей, для дезинфекции и в медицине (при некоторых желудочно-кишечных заболеваниях). Их иногда вводят также в состав зубных порошков.

Для бериллия перекисные производные не получены, но сообщалось об образовании BeO_2 в результате взаимодействия озона с суспензией $Be(OH)_2$ во фреоне-12 при —65 °С. В аналогичных условиях из MgO_2 частично (до 60%) образуется надперекись магния — $Mg(O_2)_2$, устойчивая лишь ниже —30 °С.

33) Возможность отравления соединениями бериллия связана главным образом с их наличием в воздухе (которое для производственных помещений не должно превышать 0,001 *мг/м*³). При вдыхании нерастворимых соединений главная масса этого элемента откладывается в легких, а при вдыхании растворимых (или их поступлении через рот) — в костях. Первым симптомом острого отравления обычно является раздражение верхних дыхательных путей и глаз. Хроническое отравление иногда проявляется лишь через очень долгое время, причем наблюдаются общая слабость, расстройство пищеварения, одышка, кашель и серьезные изменения в легких. Соединения бериллия могут вызвать также поражения костей и кожи.

34) *Галиды* Be и Mg бесцветны. Некоторые их константы сопоставлены ниже:

	BeF_2	$BeCl_2$	$BeBr_2$	BeI_2	MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgI_2
Температура плавления, °С	821	425	509	480	1263	714	710	650
Температура кипения, °С	1169	510	520	488	2260	1418	1430	
d (ЭГ), Å	1,40	1,75	1,91	2,10	1,77	2,18	2,34	2,52

Приведенные значения ядерных расстояний относятся к индивидуальным молекулам рассматриваемых соединений в их парах. Молекулы эти линейны. Тенденция к их ассоциации выражена слабо: было показано, что в парах BeF_2 почти не ассоциированы, а $BeCl_2$ и галиды магния содержат лишь около 1% молекул $(ЭГ_2)_2$ и еще раз в 100 меньше $(ЭГ_2)_3$. Для твердого $BeCl_2$ характерно показанное на рис. XII-2 сочетание отдельных молекул в полимерные цепи типа $\cdots BeCl_2BeCl_2\cdots$ с мостиковыми связями атомов бериллия через атомы хлора [d(BeCl) = 2,02 Å, ∠ClBeCl = 98°, ∠BeClBe = 82°. Следует отметить, что твердые галиды бериллия способны существовать в различных модификациях, иногда сильно различающихся по некоторым характеристикам. Например, для BeF_2 известна форма с т. пл. 542 °С. Расплавленные галиды бериллия очень плохо проводят электрический ток. Для энергий решеток галидов $MgГ_2$ даются следующие значения (*ккал/моль*): 689 (F), 595 (Cl), 577 (Br), 553 (I).

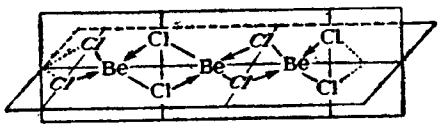


Рис. XII-2. Схема строения полимерной цепи.

35) Почти все галоидные соли Be и Mg расплываются на воздухе и легкорастворимы в воде. Исключением является MgF_2, растворимость которого весьма мала (0,08 *г/л*). В растворах мало диссоциированы лишь ионы BeF^+ ($K = 5 \cdot 10^{-5}$) и MgF^+ ($K = 5 \cdot 10^{-2}$). Подвижность иона Be^{++} почти вдвое меньше, чем иона Mg^{++}. Большинство солей выделяется из растворов в виде кристаллогидратов: $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и т. д. При их нагревании происходит отщепление части галоидоводородной кислоты и остаются труднорастворимые в воде основные соли.

36) Реакции присоединения характерны главным образом для фторидов, образующих комплексы преимущественно типов $M[ЭГ_3]$ и $M_2[ЭГ_4]$, где M — одновалентный металл. Примерами могут служить $K[BeF_3]$ (т. пл. 406) и $K[MgF_3]$ (1070), $K_2[BeF_4]$ (791) и $K_2[MgF_4]$ (846 °С с разл.). Особенно характерны для бериллия производные типа $M_2[BeF_4]$. По растворимости они похожи на сульфаты. Ядерное расстояние

d(BeF) в ионе $[BeF_4]^{2-}$ равно 1,55 Å, силовая константа связи $k = 3{,}5$, а полная константа его диссоциации в растворе (на $Be^{++} + 4F^-$) оценивается значением $4 \cdot 10^{-17}$. Известен также ряд солей, производящихся от комплексной кислоты $H_2[BeF_3OH]$. По BeF_2 и фтороберилатам имеется обзорная статья *.

37) Для других галидов бериллия комплексообразование с соответствующими галидами щелочных металлов не характерно, но некоторые производные аниона $[BeCl_4]^{2-}$ [имеющего структуру тетраэдра с d(BeCl) = 1,89 Å] известны. Магнийдихлорид дает производные типа $M[MgCl_3] \cdot 6H_2O$, к числу которых относятся, в частности, природный карналлит и аналогичная аммонийная соль. Нагреванием последней может быть получен безводный $MgCl_2$ (без образования основной соли). С очень объемистым катионом тетраэтиламмония удалось получить $[N(C_2H_5)_4][MgCl_4]$. Безводный $BeCl_2$ легко растворяется в спирте и эфире (причем из последнего раствора соль выделяется с двумя молекулами кристаллизационного эфира). При добавлении к его эфирному раствору этилендиамина (*en*) осаждается нерастворимый в воде комплекс $[Be(en)_2]Cl_2$. Хорошо растворимы в эфире (и ряде других кислородсодержащих органических жидкостей) также $MgBr_2$ и MgI_2. Последняя соль при взаимодействии с эфиром образует два слоя, выше 38 °С смешивающихся друг с другом (ср. V § 2 доп. 21). Гидролиз ее при взаимодействии с водой протекает очень бурно. Получать BeI_2 удобно действием сухого HI на карбид бериллия при 700 °С (с последующей очисткой посредством возгонки в вакууме). Кристаллогидрат $BeBr_2 \cdot 4H_2O$ может быть выделен из насыщенного бромистым водородом концентрированного водного раствора этой соли. Из роданидов бериллия были получены стеклообразный $Be(NCS)_2$ и кристаллический $Cs_2[Be(NCS)_4] \cdot 2H_2O$.

38) Практическое применение из галидов Be и Mg находит главным образом $MgCl_2$, большие количества которого получаются в виде отходов от переработки карналлита на KCl. При 176 °С карналлит плавится в своей кристаллизационной воде и одновременно разлагается, причем KCl почти полностью осаждается, а $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 106 °С) остается в виде жидкости. Хлористый магний применяется для получения из него металлического Mg, магнезиального цемента, в медицине и т. д. Медицинское применение находит также MgI_2. Из раствора этой соли в метиловом спирте может быть выделен кристаллоалкоголят $MgI_2 \cdot 6CH_3OH$.

39) Гидриды бериллия и магния представляют собой белые твердые вещества, нелетучие и имеющие характер полимеров (вероятно, образованных посредством водородных мостиков). Оба они нерастворимы в эфире и могут быть получены по схеме $Э(CH_3)_2 + LiAlH_4 = LiAlH_2(CH_3)_2 + ЭH_2$. При температурах порядка 400—500 °С под давлением водорода 100—200 *атм* и в присутствии следов иода MgH_2 образуется непосредственно из элементов (теплота образования 18 *ккал/моль*). Оба гидрида устойчивы на сухом воздухе, но разлагаются водой (BeH_2 — бурно, MgH_2 — медленно). Термический распад BeH_2 (теплота образования 5 *ккал/моль*) наступает около 190, а MgH_2 — около 300 °С. Подобно другим гидридам металлов, они являются сильными восстановителями. Для BeH_2 известны комплексы с органическими аминами, примером которых может служить $(CH_3)_3NBeH_2$ (т. пл. 128 °С). Сообщалось также о получении Na_2BeH_4 и $KMgH_3$. Растворимость водорода в расплавленном металлическом магнии составляет около 50 *см*^{3} на 100 *г* Mg.

40) Для магния в виде этератов известны и гидрогалиды $HMgГ \cdot n(C_2H_5)_2O$ (где Г — Cl, Br, I), которые могут быть получены взаимодействием алкилгалидов RMgГ с дибораном. Они представляют собой белые твердые вещества, разлагающиеся при удалении эфира или контакте с водой.

41) Взаимодействием диметильных производных Be и Mg с эфирным раствором HN_3 при очень низких температурах были получены азиды этих элементов — $Be(N_3)_2$ и $Mg(N_3)_2$. Они представляют собой белые твердые вещества. Цианид бериллия известен в виде этерата $2Be(CN)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$. Был описан также продукт присоединения состава $BeCl_2 \cdot 4HCN$. Цианид магния может быть получен осторожным

* Новоселова А. В., Успехи химии, 1959, № 1, 33.

нагреванием в вакууме его диаммиаката $[Mg(NH_3)_2(CN)_2]$, осаждающегося при действии HCN и NH_3 на концентрированный раствор $Mg(NO_3)_2$. Водой $Mg(CN)_2$ гидролизуется, а при нагревании выше 200 °С переходит в цианамид магния — MgNCN.

42) Для бериллия известно соединение состава $Be\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$, аналогичное соответствующему производному алюминия (XI § 2 доп. 71). Группировка N—Be—N в его молекуле линейна [d(BeN) = 1,57, d(NSi) = 1,73 Å].

43) Нитраты бериллия и магния легкорастворимы не только в воде, но и в спирте. Кристаллизуются они обычно в виде $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (т. пл. 60) и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (90 °С). При нагревании выше температур плавления оба нитрата отщепляют не только воду, но и HNO_3, а затем переходят в соответствующие окисн. Безводные $Be(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$ могут быть получены осторожным нагреванием в вакууме их двойных соединений $Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ (которые образуются при взаимодействии безводных хлоридов с азотноватой окисью в присутствии этилацетата). Они представляют собой бесцветные твердые вещества.

44) Для сульфатов бериллия и магния характерны легкорастворимые кристаллогидраты $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Первый из них полностью обезвоживается при 400, второй — при 200 °С. Для соли бериллия установлено строение $[Be(OH_2)_4]SO_4$ с тетраэдрическим окружением атома Be четырьмя молекулами воды [и силовой константой связи κ(BeO) = 3,0]. Подобная же структура $[Be(OBe)_4]SO_4$ вероятна и для основного сульфата бериллия, образующегося при растворении BeO в концентрированном растворе $BeSO_4$. Интересно, что растворимость этой основной соли больше, чем самого сульфата бериллия. Раствор последнего способен растворять также металлический магний и его окись [по схемам: $2BeSO_4 + Mg + 2H_2O = H_2 + (BeOH)_2SO_4 + MgSO_4$ и $2BeSO_4 + MgO + H_2O = (BeOH)_2SO_4 + MgSO_4$]. Электролитическая диссоциация $MgSO_4$ характеризуется значением константы $5 \cdot 10^{-3}$. Безводный $BeSO_4$ (т. пл. 540 °С) труднорастворим в холодной воде (но переводится в растворимое состояние горячей). Возможно, что это обусловлено его строением не по ионному, а по полимерному типу $\cdots BeO_2SO_2BeO_2SO_2 \cdots$ аналогичному структуре хлорида (рис. XII-2). Он начинает отщеплять SO_3 около 580 °С, а термическое разложение $MgSO_4$ (т. пл. 1130 °С при быстром нагревании) становится заметным лишь выше 1000 °С.

45) В природе $MgSO_4$ встречается в виде минералов горькой соли ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Последний минерал даже при нагревании растворяется очень медленно (по-видимому, лишь после перехода в более богатый водой кристаллогидрат). Природный кизерит может служить хорошим материалом для получения MgO и SO_2, так как при накаливании с углем разлагается по схеме: $MgSO_4 + C + 64$ *ккал* $= CO + SO_2 + MgO$. Горькая соль применяется в текстильной и бумажной промышленности, а также используется в медицине как слабительное.

46) С сульфатами некоторых одновалентных металлов $BeSO_4$ и $MgSO_4$ образуют двойные соли, для бериллия типа $M_2[Be(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$, а для магния так называемые шениты состава $M_2[Mg(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, где M — одновалентный катион. Шенитом $K_2[Mg(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ пользуются иногда в качестве калийного минерального удобрения.

47) Почти нерастворимые в воде нормальные карбонаты ($ЭCO_3$) бериллия и магния могут быть получены лишь при одновременном присутствии в растворе большого избытка CO_2. В противном случае осаждаются также почти нерастворимые основные соли [например, $(ЭOH)_2CO_3$]. Последние всегда и образуются при действии на соли Be или Mg растворами углекислых щелочей. Нагреванием с крепким раствором $KHCO_3$ они могут быть переведены в нормальные карбонаты, для которых характерны кристаллогидраты $BeCO_3 \cdot 4H_2O$ и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Основная соль приблизительного состава $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ под названием белой магнезии находит медицинское использование (при повышенной кислотности желудочного сока) и вводится иногда в состав зубных порошков.

48) Нормальные карбонаты Be и Mg сравнительно легко отщепляют углекислый газ и переходят в соответствующие окисн. Для $BeCO_3$ такой распад становится

заметным уже немного выше 100, для $MgCO_3$ — около 500 °С. На этом основано использование природного магнезита для получения CO_2 и MgO. Выделенный таким путем углекислый газ очень чист и служит, в частности, для производства искусственных минеральных вод. Обожженный магнезит (т. е. в основном MgO) идет на изготовление огнеупорных кирпичей и т. п.

49) При пропускании CO_2 в жидкость, содержащую взвешенный $MgCO_3$, происходит растворение осадка, обусловленное реакцией по схеме: $MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2$. В кристаллическом состоянии бикарбонат магния был получен при 0 °С под давлением CO_2 в 18 *ат*. Он очень неустойчив и на воздухе отщепляет CO_2.

50) Карбонаты Be растворяются в избытке карбонатов щелочных металлов и — особенно легко — крепкого раствора $(NH_4)_2CO_3$. Растворение обусловлено образованием двойных солей типа $M_2[Be(CO_3)_3]$. Аналогичные, но труднорастворимые соли дает и углекислый магний при обработке его крепкими растворами щелочных карбонатов (или бикарбонатов). Известны, например, $K_2[Mg(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$, $KH[Mg(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ и др. К солям этого типа относится и природный доломит — $Ca[Mg(CO_3)_2]$. Образованием подобного же, но легкорастворимого аммонийного производного обусловлено, вероятно, отсутствие осаждения при действии на соли магния крепким раствором $(NH_4)_2CO_3$. Напротив, разбавленные растворы этого реактива в отсутствие других аммонийных солей частично осаждают основные карбонаты магния (большей частью лишь при нагревании или после долгого стояния).

51) Большое практическое применение для сушки многих жидкостей и газов находит безводный перхлорат магния («ангидрон»). Получают его обезвоживанием (в вакууме при 240 °С) кристаллогидрата $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 146 °С), выделяющегося из водных растворов этой соли. По интенсивности осушающего действия ангидрон приближается к фосфорному ангидриду (IX § 5 доп. 34), имея перед последним то важное преимущество, что длительным нагреванием до 240 °С под вакуумом поглотившая воду соль может быть вновь обезвожена и повторно использована. Термическое разложение $Mg(ClO_4)_2$ наступает при 382 °С. Соль эта хорошо растворима не только в воде, но и в ряде органических растворителей.

52) Известен и перхлорат бериллия — $Be(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Подобно остальным тетрагидратам иона Be^{2+}, соль эта имеет, вероятно, строение $[Be(OH_2)_4](ClO_4)_2$. При нагревании она не теряет воду вплоть до начала разложения аниона.

53) Нормальный ацетат бериллия — $Be(CH_3COO)_2$ — не может быть получен из водных растворов. Он образуется, в частности, при нагревании $BeCl_2$ с безводной уксусной кислотой. Соль эта не растворяется ни в органических растворителях, ни в воде (но медленно разлагается ею с образованием основных солей). При 295 °С она плавится с разложением.

54) Для хорошо растворимого в воде ацетата магния характерен кристаллогидрат $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (т. пл. 65 °С). Растворы этой соли проводят электрический ток в несколько раз хуже, чем то обычно для солей типа EX_2, а при высоких концентрациях становятся очень вязкими. И то и другое обусловлено, по-видимому, полимеризацией молекул $Mg(CH_3COO)_2$, протекающей с возникновением донорно-акцепторных связей $O \rightarrow Mg$ от карбонильного кислорода анионов.

55) Оксалат бериллия — $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$ — является единственным оксалатом двухвалентного металла, хорошо растворимым в воде. Электропроводность его разбавленного раствора примерно в 5 раз меньше, чем у $BeSO_4$, и почти не изменяется при повышении концентрации. Такое поведение соли согласуется с трактовкой ее структуры по типу $Be[Be(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$. Вместе с тем для константы диссоциации молекулы BeC_2O_4 было найдено значение $6 \cdot 10^{-5}$. Известны и комплексные оксалаты, например $Na_2[Be(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$.

56) В отличие от бериллия, оксалат магния — $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ — малорастворим в воде (0,1 *г/л*). Для константы электролитической диссоциации этой соли дается значение $4 \cdot 10^{-4}$. В растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ она растворяется с образованием довольно устойчивого комплекса $(NH_4)_2[Mg(C_2O_4)_2]$. Вместе с тем раствор щавелевой кислоты способен растворять гораздо больше MgO, чем то соответствует реакции нейтрализа-

ции, что указывает на легкое образование хорошо растворимых основных оксалатов магния.

57) Для фосфата магния — $Mg_3(PO_4)_2$ (т. пл. 1357 °С) — дается значение ПР = $2 \cdot 10^{-24}$, т. е. соль эта очень малорастворима в воде. Образованием кристаллического осадка $MgNH_4EO_4$ (где Э — P или As) пользуются в аналитической химии для открытия иона Mg^{++}, с одной стороны, фосфорной и мышьяковой кислот — с другой. Реакция идет, например, по уравнению: $MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4\downarrow +$ $+ 2NaCl + H_2O$. Фосфаты бериллия известны, но изучены хуже.

58) Боранаты бериллия и магния могут быть получены в эфирной среде по схеме: $ЭH_2 + B_2H_6 = Э(BH_4)_2$. Оба они представляют собой белые твердые вещества, растворимые в эфире и разлагаемые водой. Боранат бериллия летуч (т. возг. 91, разлагается выше 120 °С), тогда как боранат магния нелетуч (плавится в вакууме около 180 и разлагается лишь выше 260 °С). Молекула $Be(BH_4)_2$ полярна ($\mu = 2{,}06$). Данные трех разных исследований ее строения сильно расходятся, а $Mg(BH_4)_2$ имеет, вероятно, ионную структуру. Боранат бериллия мог бы, по-видимому, служить высококалорийной добавкой к реактивным топливам.

59) Алаиаты бериллия и магния были получены в эфирной среде по схеме: $ЭГ_2 + 2LiAlH_4 = 2LiГ\downarrow + Э(AlH_4)_2$ (где Г — Cl, Br). Они представляют собой белые твердые вещества, хорошо растворимые в эфире и разлагаемые водой. Строение их, вероятно, мостиковое по типу $H_2AlHHЭHHAlH_2$. Более устойчивый $Mg(AlH_4)_2$ термически разлагается (в отсутствие воздуха) лишь выше 140 °С.

60) Из других солей рассматриваемых элементов особенно интересны комплексные производные бериллия, в которых основным центральным атомом является кислород с координационным числом 4. Типичным представителем соединений этого типа является основной ацетат бериллия $[OBe_4(CH_3COO)_6]$, получаемый взаимодействием его основного карбоната с безводной CH_3COOH.

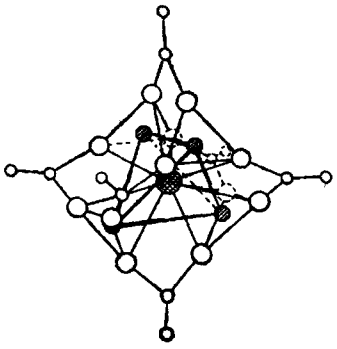


Рис. XII-3. Схема пространственного строения основного ацетата бериллия.

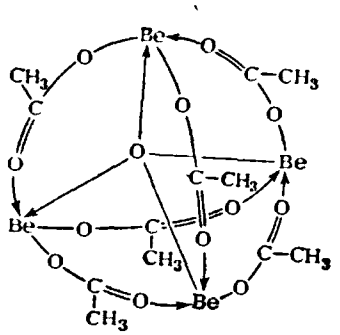


Рис. XII-4. Валентная схема основного ацетата бериллия.

Как видно из рис. XII-3, центральный атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами бериллия, а каждый из последних — четырьмя атомами кислорода. Помимо восьми обычных валентных связей в формировании молекулы участвуют 8 донорно-акцепторных связей O → Be (рис. XII-4). Получающаяся замкнутая структура так прочна, что кристаллизующийся в правильных октаэдрах основной ацетат бериллия не только плавится, но и кипит без разложения (т. пл. 285, т. кип. 331 °С). Это используется для очистки бериллия от примеси многих других элементов.

Основной ацетат нерастворим в воде, но растворяется в неполярных органических растворителях. Подобные ему производные бериллия известны и для некоторых других органических кислот. Вместе с тем, в отличие от Mg^{2+}, Al^{3+} и многих других катионов, Be^{2+} не имеет тенденции к комплексообразованию с «трилонами» (X § 2 доп. 88). Обусловлено это, по-видимому, его очень малым радиусом.

61) Подобным основному ацетату неорганическим соединением бериллия является его основной нитрат $[OBe_4(NO_3)_6]$, который может быть получен термическим

разложением $Be(NO_3)_2$ (в вакууме при 125 °С). Он представляет собой бесцветные летучие кристаллы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Известны и соли типа $M_6[OBe_4(CO_3)_6]$ (где M — Na, K, NH_4), строение аниона которых также аналогично основному ацетату бериллия. Для магния был выделен основной ацетат состава $4Mg(CH_3COO)_2 \cdot Mg(OH)_2$, при нагревании выше 200 °С разлагающийся до MgO.

62) Сходным по свойствам с основным ацетатом производным бериллия является его ацетилацетонат — $Be(C_5H_7O_2)_2$. Он плавится при 108 °С и кипит без разложения при 270 °С, почти нерастворим в воде, но хорошо растворяется в неполярных органических растворителях (C_6H_6, CS_2 и др.). Известен (но мало изучен) и ацетилацетонат магния.

63) Из циклопентадиенильных производных рассматриваемых элементов $Be(C_5H_5)_2$ интересен своим строением: атом Be располагается между параллельными и отстоящими на 3,37 Å друг от друга плоскими кольцами C_5H_5 [с $d(CC) = 1{,}43$ и $d(CH) = 1{,}10$ Å], но на разных расстояниях от них [$d(BeC) = 1{,}91$ и 2,26 Å]. Возможно, что этой асимметрией и обусловлено наличие у $Be(C_5H_5)_2$ дипольного момента ($\mu = 2{,}24$ в циклогексане). Сама она связана, вероятно, с ионным характером данного «цена» и малыми размерами Be^{2+}, что создает возможность существования двух четких минимумов на кривой его потенциальной энергии (при перемещении между кольцами).

Аналогичный по составу циклопентадиенил магния — $Mg(C_5H_5)_2$ — может быть получен прямым действием паров циклопентадиена на нагретый металл. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 177, т. кип. 221 °С), очень чувствительное не только к воде и воздуху, но даже к углекислоте.

64) Для многих безводных солей бериллия и магния характерно легкое образование комплексных аммиакатов. При обычных температурах для них типичны составы $[Be(NH_3)_4]X_2$ и $[Mg(NH_3)_6]X_2$ (где X — одновалентный анион). Некоторые аммиакаты довольно устойчивы по отношению к нагреванию. Например, давление аммиака над $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ при 156 °С равно лишь 6 *мм рт. ст.*, а над $[Mg(NH_3)_6](ClO_4)_2$ оно достигает атмосферного лишь при 227 °С. Интересен гидразиновый комплекс $[Be(N_2H_4)_3]Cl_2$, в котором бериллий имеет, по-видимому, необычное для него координационное число 6. Вероятно, таково же оно и в устойчивом лишь при низких температурах (давление аммиака достигает 90 *мм рт. ст.* уже при —50 °С) аммиакате $BeCl_2 \cdot 6NH_3$. Водой все эти соединения разлагаются.

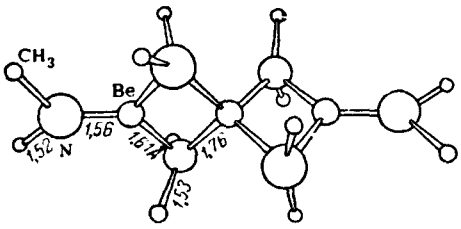


Рис. XII-5. Строение молекулы $\{Be[N(CH_3)_2]_2\}_3$.

65) Из амидных производных Be и Mg были описаны $Be(NH_2)_2$, $M[Be(NH_2)_3]$, $M[Be(NH)NH_2]$, $Mg(NH_2)_2$, $M_2[Mg(NH_2)_4]$ (где M — Na, K). Известен также амидобромид $Mg(NH_2)Br$.

Лучше других изученный $Mg(NH_2)_2$ медленно выделяется при хранении голубого раствора магния в жидком аммиаке. Он представляет собой белый порошок, самовоспламеняющийся на воздухе и бурно разлагаемый водой. При нагревании в отсутствие воздуха происходит его разложение по схеме: $3Mg(NH_2)_2 = Mg_3N_2 + 4NH_3$. Из более сложных соединений того же типа интересен получаемый взаимодействием BeH_2 с диметиламином $Be[N(CH_3)_2]_2$, строение тримерной молекулы которого (образованной с участием донорно-акцепторных связей $N \rightarrow Be$) показано на рис. XII-5.

66) Сульфиды бериллия и магния, а также аналогичные им селениды и теллуриды могут быть получены прямым синтезом из элементов. Производные бериллия с водой не взаимодействуют, тогда как производные магния более или менее гидролизуются. Для теплот образования из элементов даются значения (*ккал/моль*): 56 (BeS), 83 (MgS), 65 (MgSe) и 50 (MgTe). Удобным способом получения чистого бесцветного MgS является пропускание тока азота с примесью паров CS_2

иад нагретой до 800 °С окисью магния. При 1200 °С подобным же образом реагирует с CS_2 и окись бериллия. Для магния получены также полисульфиды MgS_4 и MgS_5.

67) Бесцветные **нитриды** Be и Mg могут быть получены непосредственным соединением элементов с азотом. В случае Be реакция быстро идет начиная с 900 °С, а в случае Mg — с 500 °С. Теплоты образования нитридов равны соответственно 140 и 111 *ккал/моль*. Оба они относятся к соединениям ионного типа (с радиусом N^{3-} около 1,4 Å). Нитрид бериллия (Be_3N_2) очень тверд, плавится лишь около 2200 °С (под давлением) и холодной водой почти не разлагается. Интересным путем его синтеза является протекающая при 700 °С реакция по уравнению: $3Be + 2KCN = Be_3N_2 + 2C + 2K$. Нитрид магния ($Mg_3N_2$) выше 700 °С начинает распадаться на элементы, при нагревании на воздухе сгорает до MgO, а водой тотчас разлагается на $Mg(OH)_2$ и NH_3. Известны также смешанные нитриды ЭNLi (где Э — Be, Mg) и нитрофториды магния (Mg_2NF, Mg_3NF_3). Для аналогов Mg_3N_2 даются следующие значения теплот образования из элементов (*ккал/моль*): 128 (Mg_3P_2), 96 (Mg_3As_2), 79 (Mg_3Sb_2) и 40 (Mg_3Bi_2). Фосфид состава Be_3P_2 известен и для бериллия.

68) **Карбид** бериллия состава Be_2C (т. пл. 2150 °С с разл.) образуется при накаливании BeO с углем в электрической печи. Теплота его образования из элементов равна 22 *ккал/моль*. Судя по строению кристаллической решетки (обратный тип CaF_2), карбид бериллия может рассматриваться как ионное соединение $(Be_2^{2+}C^{4-})$. Водой он медленно разлагается с выделением метана. Образующийся при 450 °С по схеме $Be + H_2C_2 = H_2 + BeC_2$ карбид бериллия разлагается водой с выделением ацетилена. Он является, следовательно, типичным ацетиленидом (X § 1, доп. 187).

69) Из карбидов магния — MgC_2 и Mg_2C_3 — первый удобно получать нагреванием порошкообразного Mg до 500 °С в токе этана, второй — до 600 °С в токе пентана. Оба карбида являются эндотермичными соединениями с теплотами образования из элементов соответственно —21 и —18 *ккал/моль*. Водой MgC_2 разлагается с выделением ацетилена, а Mg_2C_3 — аллилена ($CH_3—C{\equiv}CH$) и аллена ($H_2C{=}C{=}CH_2$). Выше 550 °С MgC_2 распадается на углерод и Mg_2C_3, который выше 750 °С разлагается на элементы. Последний карбид является единственным соединением этого класса, содержащим в своей структуре аниона $[\ddot{C}{=}C{=}\ddot{C}]^{4-}$.

70) Из **силицидов** магния известны Mg_2Si (т. пл. 1100 °С) и Mg_3Si_2. В отличие от MgC_2, теплота образования Mg_2Si из элементов положительна (19 *ккал/моль*). Бериллий сплавляется с кремнием, но определенных соединений с ним не образует. Из аналогов силицида магния были получены Mg_2Sn (т. пл. 780 °С) и Mg_2Pb (теплоты образования из элементов соответственно 18 и 13 *ккал/моль*). Последнее соединение бурно реагирует с водой.

71) Основными типами **боридов** являются, по-видимому, для бериллия Be_4B, Be_2B, BeB_4, BeB_6, а для магния — MgB_2, MgB_4, MgB_6. Наиболее характерны из них медно-красный Be_2B и черный MgB_2. Бориды с относительно малым содержанием бора кислотами (или даже водой) разлагаются, с большим — не разлагаются.

72) Для бериллия довольно характерно образование с некоторыми другими металлами соединений («бериллидов»), обычно содержащих относительно много атомов Be. Примерами могут служить $MoBe_{12}$, WBe_{12}, $TaBe_{12}$, UBe_{13}, $PuBe_{13}$. Последнее из этих соединений находит использование в качестве источника нейтронов. По бериллидам имеется обзорная статья *.

73) Производные **одновалентных** бериллия и магния не получены. В качестве промежуточных продуктов ионы Be^+ и Mg^+ образуются, по-видимому, при анодном окислении этих металлов. С равновесием по схеме $MgCl_2 + Mg \rightleftarrows 2MgCl$ связаны, вероятно, частичная (порядка одного атома на 100 молекул) растворимость магния в расплаве его хлорида.

Существование BeF и BeCl при высоких температурах установлено для систем: $BeF_2(г) + Be(ж) \rightleftarrows 2BeF(г)$. Теплота образования газообразного BeF из элементов

* Самсонов Г. В., Успехи химии, 1966, № 5, 779.

положительна (40 *ккал/моль*), а BeCl — отрицательна (—4 *ккал/моль*). Теоретические расчеты показывают, что галиды ЭГ не должны устойчиво существовать при обычных условиях (так как их диспропорционирование на $ЭГ_2$ и Э энергетически выгодно). Напротив, при очень высоких температурах одновалентное состояние становится устойчивее двухвалентного, как это видно из показанных на рис. XII-6 результатов теоретического расчета равновесий термической диссоциации хлоридов магния.

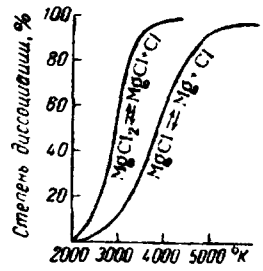


Рис. XII-6. Термическая диссоциация хлоридов магния.

74) Нульвалентное состояние Be и Mg представлено их малоизученными дипиридильными производными — Э(Dipy)$_2$. Они представляют собой темно-окрашенные твердые вещества, растворы которых в тетрагидрофуране (при отсутствии даже следов кислорода) имеют зеленый (Be) или красный (Mg) цвет.

§ 2. Кристаллы. При переходе веществ из жидкого (или растворенного) состояния в твердое могут иметь место два типичных случая: одни вещества выделяются в виде более или менее крупных частиц определенной формы, другие — в виде бесформенной массы. Твердые вещества первого типа (например, соль, сахар) называют *кристаллическими*, второго (например, клей, каучук) — *аморфными*.

Кристаллический или аморфный характер вещества зависит прежде всего от его собственных свойств, а затем и от условий, при которых происходит переход в твердое состояние. Соответственно меняя эти условия, удавалось получать в кристаллическом состоянии даже такие типично аморфные вещества, как каучук и клей. Детальные исследования показали, что и многие другие аморфные вещества в действительности слагаются из кристаллов, однако настолько мелких, что они незаметны даже под микроскопом.

Таким образом, основой структуры вещества в твердом состоянии является *кристалл*. На его размеры сильно влияют условия кристаллизации, которую проводят обычно из растворов. Желая получить мелкие кристаллы, быстро охлаждают раствор, насыщенный при высокой температуре. Наоборот, желая вызвать образование крупных кристаллов, оставляют раствор стоять при обычной температуре, чтобы кристаллизация медленно протекала по мере испарения растворителя.

При быстром охлаждении насыщенного раствора кристаллизация начинается (особенно при перемешивании) сразу во многих местах, образуется, как говорят, много центров кристаллизации, т. е. мельчайших зародышевых кристалликов. В результате медленного охлаждения число таких первоначально возникающих центров кристаллизации невелико, дальнейшее выделение твердого вещества из раствора происходит главным образом именно около них, и поэтому образуется гораздо меньшее число, но зато более крупных кристаллов.

Для очистки солей перекристаллизацией обычно стараются получить мелкие кристаллы, так как крупные часто содержат в себе включения маточного раствора, что отражается на их чистоте. Наоборот, для изучения формы кристаллов желательно иметь их достаточно крупными.[1–7]

Наиболее характерной особенностью кристаллов является анизотропия, т. е. неодинаковость их свойств (прочности, теплопроводности, скорости растворения и др.) по разным направлениям. В частности, этим же, а именно различной скоростью роста отдельных граней,

обусловлено и многообразие кристаллических форм, из которых некоторые простейшие показаны на рис. XII-7.

Внешняя форма кристалла может быть охарактеризована ее большей или меньшей *симметричностью*. Последняя зависит от наличия или отсутствия определенных элементов симметрии, к которым относятся центр, плоскости и оси.

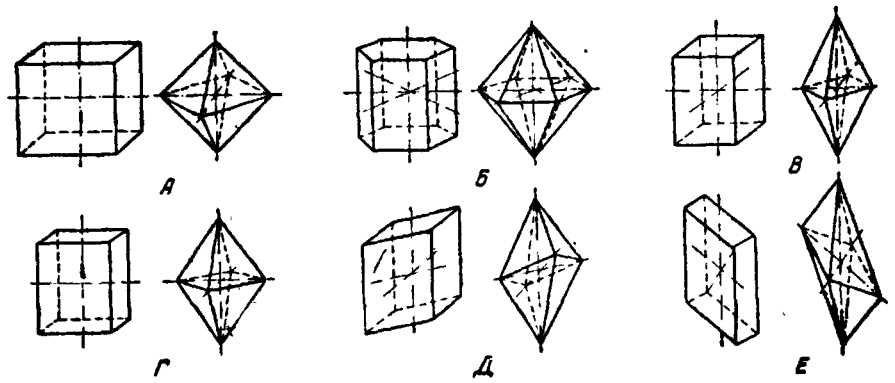


Рис. XII-7. Призматические и пирамидальные формы кристаллов.

Под центром симметрии понимается такая точка, которая делит пополам все соединительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению. Как видно из рис. XII-8, центр симметрии (C) имеется, например, у куба.

При наличии плоскости симметрии (P) одна часть кристалла относится к противоположной как предмет к своему зеркальному изображению. Если с этой точки зрения рассмотреть куб (рис. XII-8), то окажется, что в нем могут быть проведены 3 плоскости симметрии через середины ребер и 6 таких плоскостей через углы.

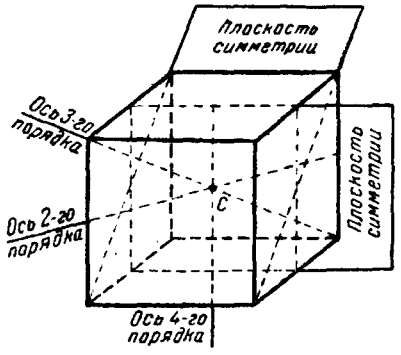


Рис. XII-8. Элементы симметрии куба.

Если через кристалл может быть проведена ось симметрии (L), то это значит, что при определенном повороте около нее получается полное совпадение нового положения с прежним. Порядок оси определяется углом необходимого для такого совмещения поворота и численно выражается частным от деления 360° на этот угол.

Очевидно, что при повороте на 360° совмещается сама с собой любая фигура и, следовательно, ось первого порядка вообще ничего не характеризует. Для кристаллов характерно наличие осей симметрии 2, 3, 4 и 6 порядка. В частности, куб (рис. XII-8) имеет 3 оси четвертого порядка (проходящие через середины граней), 4 — третьего (через противоположные углы) и 6 — второго (через середины ребер).

Суммарно симметрия характеризуется в *кристаллографии* (науке о кристаллах) следующей сводкой: $3L_44L_36L_29PC$. Как видно из нее, куб обладает очень большим числом элементов симметрии. Идеально симметричной фигурой является шар.[8-14]

Ранее уже отмечалось (III § 8), что исследование *внутреннего* строения кристаллов стало возможным лишь после 1912 г. В настоящее время оно выяснено для очень многих веществ.[15–32]

Природа частиц, заполняющих узлы пространственной решетки кристалла (рис. III-55), может быть намечена, исходя из основных типов валентной связи. Так, у построенных по ионному типу соединений кристаллическая решетка состоит из отдельных закономерно расположенных ионов (*А*, рис. XII-9). Наиболее характерно для подобных решеток то, что каждый ион в равной мере относится ко всем непосредственно окружающим его ионам противоположного знака. Таким образом, индивидуальность отдельных молекул нацело теряется и весь кристалл является как бы гигантской единой частицей (III § 8).

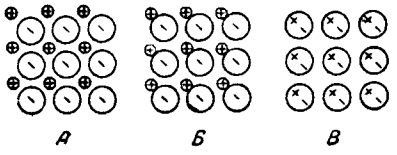


Рис. XII-9. Схемы ионной и молекулярных решеток.

Напротив, у соединений ковалентного типа решетка состоит из отдельных молекул (*В*, рис. XII-9). Схему *Б* рис. XII-9 можно рассматривать как промежуточный случай: хотя образование ионов здесь уже намечено, однако они еще связаны друг с другом в отдельные пары. Как следствие этого, такая решетка по своему общему характеру приближается к молекулярной.[33, 34]

Наименьший возможный объем пространственной решетки кристалла, еще вполне отображающий все особенности ее структуры, носит название *элементарной ячейки*. Весь кристалл в целом может быть построен простым прикладыванием таких элементарных ячеек друг к другу по трем пространственным направлениям, как это схематически показано

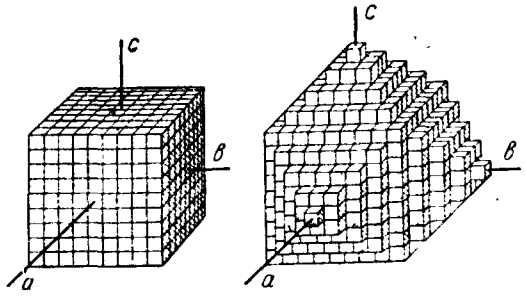


Рис. XII-10. Схемы построения кристаллов из элементарных ячеек.

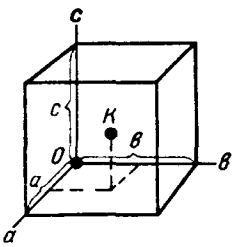


Рис. XII-11. Пример элементарной ячейки.

на рис. XII-10. Поэтому для выяснения внутренней структуры того или иного кристалла достаточно знать форму элементарной ячейки, ее размеры и расположение в ней образующих кристалл частиц.

Рассмотрим в качестве примера элементарную ячейку, показанную на рис. XII-11. Координатные оси a, b, c расположены для нее под прямыми углами друг к другу: α (т. е. $\angle aOc$) $= \beta$ (т. е. $\angle bOc$) $= \gamma$ (т. е. $\angle aOb$) $= 90°$. Отрезки, отсекаемые на этих осях, также равны, т. е. $a = b = c$. Этими соотношениями ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$ и $a = b = c$) определяется форма рассматриваемой элементарной ячейки: она представляет собой куб. Размеры ее вполне определяются длиной одной стороны, обозначаемой в этом случае обычно через a_w. Расположение частиц дается тремя координатами (a, b, c) их центров, причем за начало координат принимается угол ячейки, занятый одной из частиц.

Числовые значения координат выражают в долях соответствующего ребра элементарной ячейки. Так, для частиц O и K (рис. XII-11) они будут соответственно (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2). Кратчайшее расстояние между центрами обеих частиц (d) может быть вычислено на основании положений геометрии. В данном случае оно равно половине диагонали куба, т. е. $d = 0{,}5a_w\sqrt{3} = 0{,}866a_w$.

Расположение отдельных частиц кристалла зависит прежде всего от химического состава кристаллизующегося вещества. При этом в случае *ионного* соединения важнейшую роль играет его *тип* (АБ, $АБ_2$, $А_2Б_3$ и т. д.).

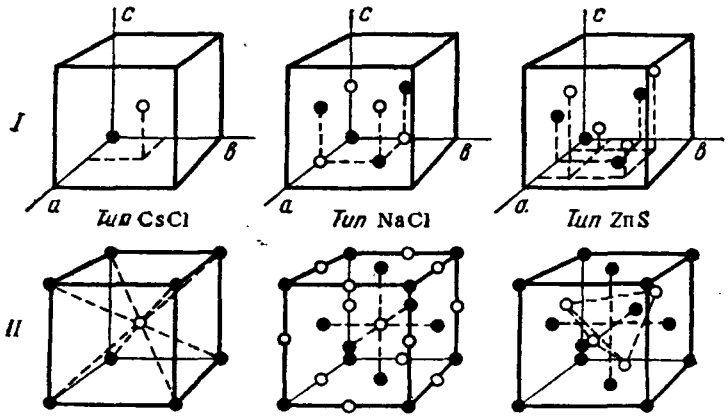


Рис. XII-12. Наиболее обычные структуры бинарных соединений.

Для простейших бинарных (т. е. состоящих только из двух частей) ионных соединений чаще всего встречаются структуры, показанные на рис. XII-12. Верхняя часть этого рисунка (*I*) дает ряд элементарных кубических ячеек, в которых черные и белые кружки отвечают ионам противоположного знака. Структура элементарной ячейки CsCl была уже рассмотрена выше (рис. XII-11). Складыванием ряда таких ячеек друг с другом (по плоскостям куба) может быть построен весь кристалл CsCl. Если ограничиться в нем объемом только самой элементарной ячейки, то последняя заполнится ионами так, как это показано в нижней части (*II*) рис. XII-12. Подобные заполненные ячейки наряду с их основными характеристиками (углами, длинами ребер и координатами структурных элементов) обычно и приводятся в литературе.[34]

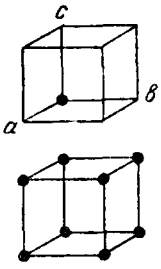


Рис. XII-13. Простая кубическая решетка.

Кристалл типа CsCl (иначе, типа центрированного куба) состоит как бы из двух простых кубических решеток (рис. XII-13), заполненных в одном случае ионами Cs^+, в другом — Cl^- и вставленных затем друг в друга, как это показано на рис. XII-14. Из последнего видно, что каждый ион Cs^+ окружен восемью равноотстоящими от него ионами Cl^-, а каждый ион Cl^- — восемью ионами Cs^+. Таким образом, *координационное число* (КЧ) решеток типа центрированного куба равно восьми. Для самого хлористого цезия $a_w = 4{,}11$ и $d = 3{,}56$ А.

Наиболее часто встречающейся решеткой ионных соединений *АБ* является тип NaCl (см. рис. XII-12), элементарная ячейка которого содержит восемь ионов — четыре положительных и четыре отрицательных.

Каждый из них на наиболее близком к нему расстоянии ($d = 0{,}5a_w$) окружен шестью противоположно заряженными (что хорошо видно для иона, расположенного на нижней части рис. XII-12 в центре куба). Координационное число решеток этого типа равно, следовательно, шести. Для самой поваренной солн $a_w = 5{,}62$ и $d = 2{,}81$ Å.

Решетка цинковой обманки (ZnS) представляет пример третьего характерного для ряда соединений *АБ* типа структуры. В ее элементарной ячейке (см. рис. XII-12) содержится также восемь ионов, но расположенных иначе, чем в ячейке NaCl. Координационное число решеток этого типа равно четырем. Расстояние между центрами противоположно заряженных ионов $d = 0{,}433a_w$. Для ZnS имеем: $a_w = 5{,}39$ и $d = 2{,}33$ Å. [36–41]

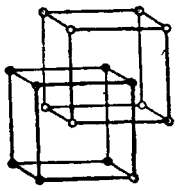


Рис. XII-14. Схема структуры CsCl.

Знание ядерных расстояний (d) в кристаллических решетках позволяет ставить вопрос об определении абсолютных размеров атомов и ионов. Принимая их за шарообразные, можно считать d равным сумме радиусов двух соседних частиц (точнее, их сфер действия). Очевидно, что когда обе они одинаковы, радиус каждой равен половине d. Если элемент образует кристаллическую структуру типа гигантской единой частицы (III § 8), этим непосредственно и дается эффективный радиус его атома. [42–47]

В случае ионных решеток положение осложняется тем, что делить d просто пополам нельзя. Имея значения d решеток ряда солей, для нахождения ионных радиусов необходимо предварительно определить, какая именно часть d приходится на катион и какая на анион. Не зная радиуса ни одного нона, сделать это было невозможно. Напротив, знание хотя бы одного радиуса давало основу для нахождения всех остальных.

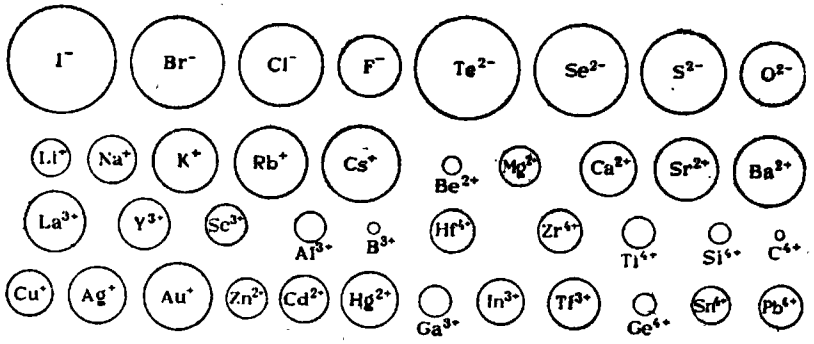


Рис. XII-15. Сравнительные размеры ионов.

Исходные величины были получены для ионов F^- (1,33) и O^{2-} (1,32 Å) с помощью оптических методов. После этого нахождение раднусов других ионов уже не представляло затруднений. Например, зная d решетки NaF (2,31 Å), простым вычитанием находим, что раднус иона Na^+ равен $2{,}31 - 1{,}33 = 0{,}98$ Å. Исходя из известных радиусов катнонов легко точно так же вычнслить и радиусы анионов.

Сопоставленне находимых подобным образом радиусов наиболее типичных элементарных ионов дается в приводимой ниже таблнце (цифры в скобках соответствуют значениям, вычисленным полутеоретическим путем).

Электронное строение иона	Заряд иона									
	2−	1−	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
2		H 1,54	He 1,22	Li 0,78	Be 0,34	B (0,20)	C (0,15)	N (0,11)	O (0,09)	F (0,07)
2, 8	O 1,32	F 1,33	Ne 1,60	Na 0,98	Mg 0,78	Al 0,57	Si 0,39	P (0,34)	S (0,29)	Cl (0,26)
2, 8, 8	S 1,74	Cl 1,81	Ar 1,92	K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64	V 0,48	Cr (0,52)	Mn (0,46)
2, 8, 18				Cu 0,98	Zn 0,83	Ga 0,62	Ge 0,44	As (0,47)	Se (0,42)	Br (0,39)
2, 8, 18, 8	Se 1,91	Br 1,96	Kr 1,98	Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,87	Nb 0,69	Mo (0,62)	Tc (0,56)
2, 8, 18, 18				Ag 1,13	Cd 1,03	In 0,92	Sn 0,74	Sb (0,62)	Te (0,56)	I (0,50)
2, 8, 18, 18, 8	Te 2,11	I 2,20	Xe 2,18	Cs 1,65	Ba 1,43	La 1,22	Hf 0,86	Ta 0,68		
2, 8, 18, 32, 18				Au (1,37)	Hg 1,12	Tl 1,05	Pb 0,84	Bi (0,74)		

Сравнительные размеры элементарных ионов видны из рис. XII-15, масштаб которого отвечает увеличению в 30 млн. раз.[48–51]

Зависимость ионных радиусов от строения внешних электроинных оболочек наглядно выявляется при рассмотрении катионов. Последние могут быть разбиты на три большие группы (ср. рис. III-34).

I. Отвечающие по своей электронной структуре инертным газам (2, 10, 18, 36, 54 и 86 электронов).

II. Ограниченные извне законченным слоем из 18 электронов (28, 46 и 78 электронов).

III. С незаконченным внешним электронным слоем.

Радиусы положительных ионов типа инертных газов на схеме рис. XII-16 отвечают узлам сетки из сплошных линий. Размеры их довольно правильно уменьшаются при повышении валентности элементов и увеличиваются при возрастании их атомных номеров. Общий ход изменения радиусов приблизительно таков же, как у атомов инертных газов.

Ионы второй группы (сетка из пунктирных линий) при равной валентности имеют значительно меньшие размеры, чем близкие им по атомному номеру ионы первой группы (типа инертных газов). В общем это справедливо и по отношению к не показанным на рис. XII-16 ионам с незаконченными внешними слоями.[52–57]

Строение кристалла ионного соединения, т. е. образование последним решетки того или иного типа, зависит в основном от трех факторов: 1) относительного числа структурных единиц, 2) отношения между их размерами и 3) их взаимного влияния друг на друга. Смысл первого фактора ясен из того, что, например, решетка соли типа MX_2 не может быть построена совершенно одинаково с решеткой соли типа MX, так как в первой должно разместиться вдвое больше анионов, чем во второй. Сущность и характер действия третьего фактора будут

рассмотрены в следующем разделе, здесь же следует остановиться на влиянии относительных размеров частиц.[58—60]

Если рассматривать ряд аналогичных соединений типа, например, MX, в которых при неизменном X последовательно меняется химическая природа M (или обратно), то в таком ряду на известном этапе может произойти изменение структуры кристаллической решетки. Явление это («морфотропия») тесно связано с относительными размерами

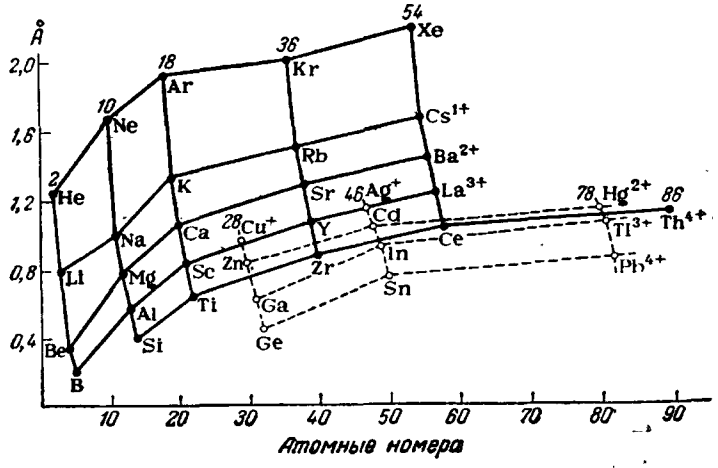


Рис. XII-16. Радиусы элемеитарных положительных ионов.

M и X, причем изменение структуры решетки происходит при достижении отношением (*радиус M*) : (*радиус X*) некоторой определенной величины. Примерами могут служить два приводимых ниже ряда соединений с последовательно изменяющимися соотношениями радиусов катиона и аниона:

Вещество	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
R_K/R_A	0,26	0,59	0,80	0,96	1,08	0,43	0,54	0,73	0,82	0,91
Тип решетки	ZnS	NaCl				NaCl				CsCl

В качестве особого случая морфотропии можно рассматривать изменение кристаллической структуры одного и того же вещества при изменении внешних условий. Явление это носит название *полиморфизма*. Последний характерен для очень многих веществ. Примером может служить переход при нагревании структур галоидных солей аммония от типа CsCl к типу NaCl:

Соль	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
R_K/R_A	0,79	0,73	0,65
Точка перехода, °C	184	138	—18

Приведенные данные показывают, что уменьшение координационного числа кристаллической структуры ($8 \longrightarrow 6$) идет тем легче, чем меньше у рассматриваемых солей отношение R_K/R_A.[61—64]

Если радиусы каких-либо двух ионов одинакового заряда достаточно близки, ионы эти иногда могут одновременно участвовать в образовании решетки одного и того же кристалла. Например, из смеси растворов KCl и KBr выделяются *смешанные кристаллы*, каждый из которых содержит и $Cl^-(r = 1{,}81)$, и $Br^-(r = 1{,}96$ Å), причем количество того и другого аниона зависит только от его относительного содержа-

ния в растворе. Благодаря образованию смешанных кристаллов K(Cl, Br) можно получить соль состава $Cl_xBr_yK_{(x+y)}$ с любыми значениями x и y, т. е. осуществить практически непрерывный переход вещества от состава KCl ($y=0$) к составу KBr ($x=0$). Для подобных случаев оправдывается, следовательно, положение Бертолле (I § 2) о непрерывном изменении состава химических соединений.[65]

Вещества однотипного молекулярного строения (KCl и KBr, $KMnO_4$ и $BaSO_4$ и т. д.), образующие между собой смешанные кристаллы, называют *изоморфными*. Вследствие близкого сходства решеток кристалл одного из изоморфных веществ вызывает кристаллизацию пересыщенного раствора другого, а в насыщенном его растворе по мере испарения воды продолжает расти, покрываясь слоем второго вещества. Хорошим примером группы изоморфных солей являются квасцы различного состава (XI § 2). Многочисленные случаи изоморфизма известны и для веществ других классов.[66–82]

Дополнения

1) Если при какой-либо химической реакции происходит образование малорастворимого в данной среде вещества, то прежде всего имеет место группировка некоторой части его молекул в небольшие первичные агрегаты. В отдельных случаях особенно быстро протекающего возникновения твердой фазы эти агрегаты могут состоять из беспорядочно слепившихся частиц. Хорошим примером является «стеклянный лед» (IV § 3 доп. 42). Однако подобное аморфное состояние неустойчиво и более или менее быстро переходит в кристаллическое.

2) Как правило, уже первичные выделяющиеся из раствора агрегаты частиц построены закономерно и представляют собой ничтожно малые кристаллические зародыши. В дальнейшем одновременно идут два процесса: *а*) рост уже имеющихся центров кристаллизации за счет последовательного отложения на них ряда свежих молекулярных слоев и *б*) возникновение новых первичных агрегатов. В зависимости от природы выделяющегося вещества и среды, а также внешних условий, оба эти процесса могут протекать с различной скоростью. Если она значительно больше у первого процесса (*а*), то происходит образование сравнительно немногочисленных, но зато относительно крупных частиц, осаждающихся на дно сосуда более или менее плотным слоем («кристаллические» осадки). Напротив, если значительно больше скорость второго процесса (*б*), то число образующихся частиц очень велико, а размеры их малы. В результате осаждаются рыхлые комья или хлопья, состоящие из множества беспорядочно слепившихся друг с другом ничтожно мелких первичных агрегатов («аморфные» осадки). Наконец, при близких значениях обеих скоростей могут одновременно образовываться частицы самых различных размеров. По теории кристаллизации из растворов имеется монография *.

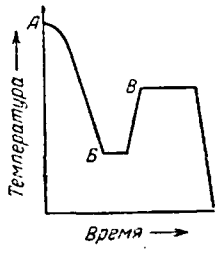


Рис. XII-17. Схема хода превращения стекла в ситалл.

3) Различная температурная зависимость скорости образования кристаллических зародышей и их последующего роста используется, в частности, при получении ситаллов (X § 4 доп. 65). Как видно из рис. XII-17, находящееся первоначально при температуре *А* жидкое стекло сперва охлаждают до оптимальной температуры возникновения зародышей (*Б*), достаточное время выдерживают при ней, затем вновь нагревают до оптимальной температуры роста кристаллов (*В*) и после полного закристаллизовывания окончательно охлаждают.

* Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., «Наука». 1967. 150 с.

4) Вообще говоря, массовому возникновению кристаллических зародышей способствует быстрое смешивание растворов реагирующих веществ на холоду. Напротив, медленное смешивание горячих растворов благоприятствует укрупнению кристаллов. Что касается концентраций растворов, то здесь зависимость уже сложнее: наибольшие размеры осаждающихся частиц обычно отвечают некоторым *средним* концентрациям, причем и понижение, и повышение последних ведет к увеличению степени дисперсности осадка.

5) Как и свободная поверхность жидкостя (рис. IV-19), внешние грани кристаллов испытывают поверхностное натяжение. Суммарная величина обусловленной им *поверхностной энергии* при неизменной массе кристаллов тем меньше, чем они крупнее. Поэтому переход мелких кристаллов в крупные энергетически выгоден и при подходящих условиях может происходить самопроизвольно.

6) Если в одном и том же сосуде под раствором одновременно находятся мелкие и крупные кристаллы какого-либо вещества, то постепенно мелкие растворяются, а крупные растут. Это связано с несколько большей растворимостью первых, как то видно, например, из данных рис. XII-18. Следовательно, насыщенный относительно крупных кристаллов раствор является еще не насыщенным относительно мелких. Последние растворяются, концентрация раствора повышается, и часть растворенного вещества отлагается на поверхности крупных кристаллов. Теоретически это должно продолжаться до образования в растворе одного большого кристалла. На практике подобное положение обычно не достигается, так как для этого нужно очень много времени.

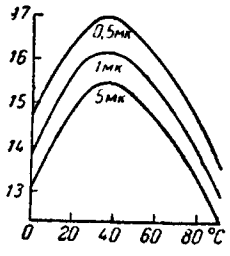


Рис. XII-18. Растворимость $CaSO_4$ при различных размерах кристаллов (*ммоль/л*).

7) В холодных растворах процесс роста одних кристаллов за счет других идет медленно, а горячих — значительно быстрее. Так как очень мелкокристаллические осадки либо проходят сквозь поры фильтра, либо быстро забивают их и поэтому медленно отфильтровываются, увеличения размеров кристаллов приходится иногда добиваться в технике, а также при работах по количественному анализу, когда потеря даже небольшой доли вещества портит все определение. Большей частью для укрупнения кристаллов достаточно оставить их стоять под раствором на несколько часов. Иногда, в случае очень малорастворимых веществ, удобнее некоторое время покипятить раствор, так как при нагревании (вследствие увеличения растворимости и ускорения диффузии) рост одних кристаллов за счет других происходит значительно быстрее.

8) Все многообразие кристаллических форм различных веществ может быть сведено к 32 классам, которые объединяются в шесть *кристаллических систем*. Если внутри кристалла по определенным правилам «нормальной установки» расположить координатные оси, то его грани отсекут на них отрезки известной длины. Принадлежность кристалла к той или другой системе определится при этом относительным расположением для него координатных осей и отношением длин отсекаемых на последних отрезков. Примеры простейших призматических и пирамидальных (точнее, бипирамидальных) форм различных систем сопоставлены на рис. XII-7.

а) *Кубическая* (правильная) система. Все три оси (точнее — отсекаемые на них кристаллом отрезки) взаимно перпендикулярны и равны по величине. Наиболее простыми формами кубической системы являются *куб* и *октаэдр* (см. рис. XII-7, *А*). Часто встречаются различные их комбинации друг с другом (рис. XII-19). Важную форму кубической системы представляет *тетраэдр* (рис. XII-20). Из общего числа изученных кристаллов на долю кубической системы приходится около 8%. В отвечающих ей формах кристаллизуются многие металлы, алмаз, NaCl, KCl, ZnS, $Pb(NO_3)_2$ и т. д.

б) *Гексагональная* система в отличие от других характеризуется четырьмя осями, из которых одна, главная, перпендикулярна к остальным трем, образующим между

собой равные углы (60°). Эти три оси имеют одинаковую длину, а главная может быть длиннее или короче. Из кристаллических форм основными являются гексагональные призма и бипирамида (см. рис. XII-7, *Б*). Иногда из гексагональной системы выделяют тригональную подсистему с ее основной формой — ромбоэдром (рис. XII-21). К гексагональной системе относится около 7% всех известных кристаллов. В ней кристаллизуются многие химические элементы, H_2O, SiO_2, HgS, $NaNO_3$ и т. д.

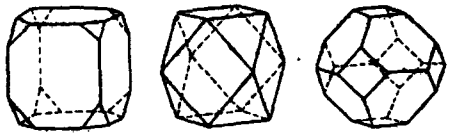


Рис. XII-19. Комбинации куба и октаэдра.

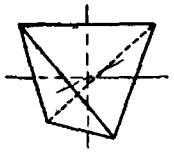


Рис. XII-20. Тетраэдр.



Рис. XII-21. Ромбоэдр.

в) *Тетрагональная* (квадратная) система. Все три оси взаимно перпендикулярны. Две из них равны, а третья — главная — может быть короче или длиннее двух остальных. Основными формами являются квадратная призма и октаэдр с квадратным основанием (см. рис. XII-6, *В*). В тетрагональной системе кристаллизуется около 5% изученных веществ, в частности Sn, SnO_2 и некоторые соли.

г) *Ромбическая* система. Все три оси взаимно перпендикулярны, но неодинаковой величины. Основные формы показаны на рис. XII-7, *Г*. В этой системе кристаллизуются KNO_3, K_2SO_4, $PbSO_4$ и т. д. и многие минералы, в общем около 28% всех исследованных кристаллов.

д) *Моноклинная* система. Две оси взаимно перпендикулярны, а третья наклонна по отношению к их плоскости, оставаясь перпендикулярной одной из двух первых (см. рис. XII-7, *Д*). В моноклинной системе кристаллизуются $KClO_3$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, сахар и т. д. На долю этой системы приходится наибольшая часть всех изученных кристаллов — около 42%.

е) *Триклинная* система. Все три оси расположены под разными углами друг к другу и имеют различную величину (см. рис. XII-7, *Е*). В ней кристаллизуются $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и т. д., в общем около 10% всех исследованных кристаллов.

9) Хотя выбор той или иной кристаллической формы определяется в основном природой самого кристаллизующегося вещества, на относительную скорость роста граней в большей или меньшей степени влияют также природа растворителя и присутствие в растворе некоторых примесей. Поэтому иногда удается искусственно добиваться полного изменения обычной кристаллической формы. Например, кристаллизующаяся обычно в кубах поваренная соль из содержащих мочевину растворов выделяется в виде октаэдров. Напротив, квасцы в присутствии мочевины образуют кубические кристаллы, тогда как обычно для них характерна форма октаэдра. Практически с подобным искусственным изменением кристаллических форм в химии приходится встречаться довольно редко. О влиянии примесных ионов на кристаллизацию солей имеется специальная монография *.

10) Изучение кристаллической формы веществ часто дает возможность непосредственно устанавливать их химический состав. Подобный кристаллохимический анализ был в прошлом веке важным вспомогательным методом химии и главным направлением практического использования кристаллографии (что нашло свое отражение в известном высказывании Энгельса: «Кристаллография — часть химии»). В настоящее время основным содержанием кристаллографии является уже не описание форм кристаллов, а всестороннее изучение их свойств и законов образования. Она

* Тильманис Ю. Я. Кристаллизация солей из водных растворов в присутствии примесей разных ионов. Фрунзе, Изд-во АН Кирг. ССР, 1957. 208 с.

стала обширной самостоятельной наукой, имеющей важный собственный выход в практику (целенаправленный синтез кристаллов для разных областей науки и техники). Промежуточную область между современной кристаллографией и химией занимает кристаллохимия, изучающая строение веществ в их твердом агрегатном состоянии. По ней имеется монография *.

11) В обычных условиях правильно образованные крупные кристаллы получаются крайне редко, что зависит главным образом от их срастания друг с другом. Помимо этого, внешние формы кристаллов обычно и сами по себе более или менее отклоняются от приводившихся выше простейших. Например, оба показанных на рис. XII-22 кристалла в качестве своего идеального образца имеют правильный октаэдр. Несмотря на весьма значительные видимые различия, общность основной формы всех трех кристаллов может быть доказана измерением углов между их соответственными гранями, так как эти углы даже при самых значительных колебаниях общего вида остаются строго неизменными и характерными для того или иного кристаллического типа.

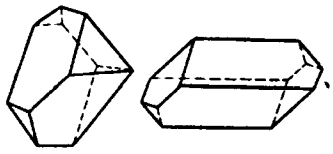


Рис. XII-22. Кристаллы октаэдрического типа.

12) Даже при ненскаженной внешней форме кристалла идеальная упаковка его структурных единиц всегда бывает в большей или меньшей степени нарушена разнообразными *внутренними дефектами*. Одним из них является т. н. мозаичная структура. Уже давно предполагалось, а затем было и экспериментально подтверждено, что крупные кристаллы не являются идеально однородными, а состоят из множества сросшихся друг с другом мельчайших кристалликов («блоков»), взаимное расположение которых не вполне соответствует строго правильному. В зависимости от природы вещества и условий роста кристалла блоки могут иметь различные размеры (большей частью порядка 10^{-4} *см*). По мере их уменьшения прочность материалов возрастает. Наблюдать мозаичную структуру (под микроскопом) удобно на металлическом висмуте.

13) Возникновение мозаичной структуры кристаллов связано с дислокациями, т. е. нарушениями правильного чередования отдельных атомных плоскостей. Весьма обычны структурные нарушения точечного типа — дефекты вычитания («по Шотткн») и дефекты смещения («по Френкелю»). Первые определяются наличием в решетке отдельных пустот (вакансий), не заполненных соответствующими частицами (*А*, рис. XII-23), вторые — смещением отдельных частиц (в ионных кристаллах обычно катионов, как меньших по размерам) из своего нормального положения в междоузлие решетки (*Б*, рис. XII-23). Обычно кристаллы содержат вакансии обоих типов, но преобладает один из них (например, в галидах натрия — вычитании, а в галидах серебра — смещения). Расчетным путем было показано, что даже в идеальном кристалле NaCl из-за теплового движения ионов (вследствие их частичной диффузии к поверхности) относительное число вакансий должно быть около $1 : 10^{15}$ при обычной температуре, $1 : 10^{6}$ при 500 °C и $1 : 10^{4}$ при 800 °C (температуре плавления). Для реальных микрокристаллов NaCl на основе сопоставления идеальной рентгеноструктурной и действительной плотностей общее (суммирующее все возможные дефекты) число вакансий было оценено в $3 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$. С микродефектами кристаллической решетки связаны не только процессы диффузии в твердых телах, но и многие другие их физико-химические свойства. По данному вопросу имеется монография **.

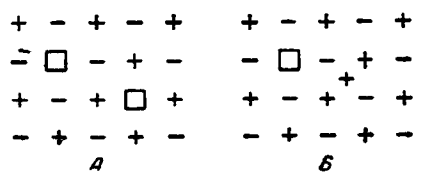


Рис. XII-23. Схемы дефектов вычитания (*А*) и смещения (*Б*).

---

* Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971. 400 с.

** Хенней Н. Химия твердого тела. Пер. с англ., под ред. В. В. Болдырева. М., «Мир», 1971. 223 с.

Так как абсолютно чистых веществ не существует (II § 6), кристаллы неизбежно содержат примесные частицы, а иногда также и более значительные включения неоднородных веществ или пустот. В общем, реальные кристаллы примерно так же относятся к теоретически рассматриваемым идеальным, как реальные газы к газу идеальному.

14) Наиболее чистыми и однородными кристаллическими образованиями являются *монокристаллы*. Свойства их иногда резко отличаются от обычных для данного вещества. Например, удельная прочность на разрыв монокристаллов железа оказалась примерно в 35 раз большей, чем обычных его образцов. Монокристаллы с каждым годом приобретают все большее значение для техники. Помимо показанного на рис. X-78, имеется ряд других методов их получения. Время выращивания большинства монокристаллов исчисляется сутками, но некоторых из них — месяцами.

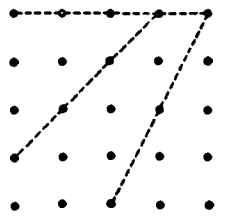


Рис. XII-24. Типы плоскостей отражения в кристалле NaCl.

15) Необходимым условием для образования определенных кристаллических форм является *закономерное* расположение входящих в состав кристалла частиц (причем всего может быть 230 пространственных групп, т. е. вариантов такого расположения). Поэтому в каждом кристалле должны иметься равноотстоящие друг от друга и одинаково заполненные частицами параллельные плоскости (рис. XII-24). Изучение внутренней структуры кристаллов основано на *интерференции* рентгеновских лучей при отражениях от ряда таких параллельных плоскостей. Теория этого явления подробно рассматривается в оптике, здесь же она будет затронута лишь в объеме, необходимом для понимания основных принципов методики рентгеновского анализа кристаллов.

Для того чтобы интерференция вообще могла иметь место, необходимо, чтобы расстояние между соседними плоскостями отражения было *не меньше половины* длины волны падающего луча. По отношению к видимому свету (длины волн 4000—7000 Å) это соблюдается в таких системах, как, например, пленка нефти на воде (следствием интерференции солнечных лучей является возникновение характерных радужных красок того или иного оттенка).

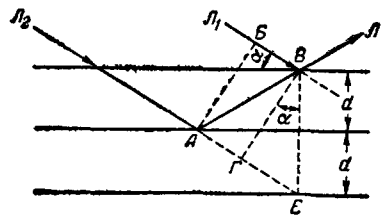


Рис. XII-25. Схема интерференции лучей.

Для некоторых простейших кристаллов легко рассчитать, что расстояние между их плоскостями отражения много меньше того, при котором могла бы возникнуть интерференция лучей видимого света. Например, моль NaCl весит 58,455 *г* и содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ отдельных молекул. Масса каждой составляет, следовательно, $58{,}455\ г/6{,}02 \cdot 10^{23} = 9{,}710 \cdot 10^{-23}\ г$. Поваренная соль кристаллизуется в виде кубов, причем плотность ее равна 2,173 *г*/*см*³. Отсюда находим, что 1 *см*³ кристалла NaCl содержит $2{,}173\ г/9{,}710 \cdot 10^{-23}\ г = 2{,}239 \cdot 10^{22}$ молекул или вдвое больше, т. е. $4{,}478 \cdot 10^{22}$ отдельных ионов. На долю каждого из них приходится, следовательно, объем кубика, равный $1\ см^3/4{,}478 \cdot 10^{22} = 2{,}23 \cdot 10^{-23}\ см^3$. Ребро такого кубика $d = \sqrt[3]{2{,}23 \cdot 10^{-23}\ см^3} = 2{,}814 \cdot 10^{-8}\ см = 2{,}814$ Å. Нетрудно видеть, что эта длина, отвечающая расстоянию между двумя соседними плоскостями отражения кристалла NaCl, *в тысячи раз* меньше длин волн лучей *видимого* света. В ином положении находятся рентгеновские лучи, так как для них могут быть получены волны длиной порядка десятых долей ангстрема, т. е. вполне обеспечивающие возможность интерференции.

16) Для рассмотрения характера самого явления воспользуемся чертежом рис. XII-25. Пусть на параллельные плоскости кристалла, отстоящие друг от друга на расстоянии d, падают под углом α два параллельных луча ($Л_1$ и $Л_2$) одинаковой длины волны (λ). Каждый из них при этом частично отражается от каждой из плоскостей, частично проходит дальше. При расположении, показанном на рис. XII-25, отраженные соответственно от *1* и *2* плоскостей части падающих лучей $Л_1$ и $Л_2$

(которые в данном случае нас только и интересуют) сливаются в один общий отраженный луч *Л*. Так как второй луч ($Л_2$) должен пройти (до точки *В*) более длинный путь, он при этом о т с т а е т от первого на расстояние $АВ - БВ$. Если на последнем укладывается *целое* число волн, т. е. оно может быть выражено в виде $АВ - БВ = n\lambda$ (где n — ц е л о е число), то при встрече обоих отраженных лучей (в точке *В*) они в результате интерференции у с и л и в а ю т друг друга и общий отраженный луч становится более «ярким». В противном случае, т. е. когда при данных λ, d и α отставание хода отражаемых последовательными плоскостями лучей *не* отвечает целому числу волн, в результате их интерференции происходит полное затухание и, следовательно, общий отраженный луч о т с у т с т в у е т.

Из чертежа рис. XII-25 может быть выведено то соотношение между λ, d и α, при котором только и возможно существование общего отраженного луча:

$$n\lambda = АВ - БВ = АВ - АГ = АЕ - АГ = ГЕ = BE \sin\alpha = 2d \sin\alpha$$

Это основное для рентгеноскопии уравнение — $n\lambda = 2d \sin\alpha$ — было выведено в 1912—1913 гг. независимо друг от друга Брэггом и Г. В. Вульфом. Его часто называют условием Брэгга — Вульфа.

Удовлетворяющие этому условию углы падения определяются соотношением $\sin\alpha = n\lambda/2d$. Поэтому, например, от плоскостей куба поваренной соли излучение с длиной волны 0.440 Å будет заметно отражаться только при углах, для которых $\sin\alpha = n \cdot 0{,}440/2 \cdot 2{,}814 = n \cdot 0{,}0782$, откуда имеем:

n	1	2	3	4	и т. д.
α	4° 29′	8° 58′	13° 34′	18° 14′	и т. д.

По мере увеличения n «яркость» общего отраженного луча быстро уменьшается. Ввиду этого наиболее отчетливые результаты получаются при пользовании отражением п е р в о г о порядка (с $n = 1$).

Так как α и n могут быть непосредственно определены из данных опыта, в уравнении $n\lambda = 2d \sin\alpha$ неизвестными остаются только две величины — λ и d. Пользуясь кристаллами NaCl (для которых d вычисляется непосредственно из плотности), можно определять длины волн рентгеновских лучей, получаемых от того или иного источника. Обратно, пользуясь лучами с известной λ, можно находить расстояния между плоскостями отражения исследуемого кристалла, знание которых позволяет (по определенным правилам рентгеноскопии) установить его внутреннее строение.

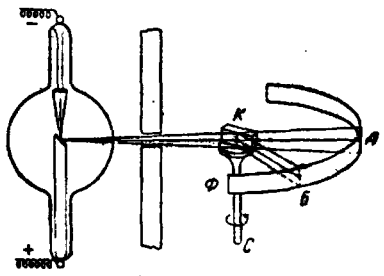


Рис. XII-26. Схема метода вращающегося кристалла.

17) Экспериментально изучение внутренней структуры кристаллов проводится обычно не по первоначальному способу (см. рис. III-56), а по одному из рассматриваемых ниже. В методе *«вращающегося кристалла»* узкий пучок м о н о х р о м а т и ч е с к и х (т. е. однородных по длине волны) рентгеновских лучей падает на кристалл *К* (рис. XII-26), укрепленный на способной вращаться подставке *С*. Проходящая кристалл без отражения часть лучей дает при этом на фотографической пленке *Ф* пятно *А*, тогда как в других частях пленки пятна не появляются до тех пор, пока не соблюдено условие Брэгга — Вульфа. При медленном вращении подставки *С* наступает момент, когда это условие оказывается соблюденным: на пленке появляется пятно *Б*. Дальнейший поворот *С* ведет к затуханию луча, который затем вновь появляется, и т. д. В качестве примера на рис. XII-27 приведена полученная по методу вращающегося кристалла рентгенограмма AlN (центральное пятно зачернено).

18) Для работы по методу вращающегося кристалла требуется сравнительно крупный кристалл, получить который не всегда возможно. Напротив, исследование по *порошковому* методу позволяет обходиться очень мелким кристаллическим порошком.

Схема установки показана на рис. XII-28. Круглый пучок монохроматических лучей, пройдя сквозь отверстие в свинцовой диафрагме, попадает на столбик K, спрессованный из кристаллического порошка изучаемого вещества. Так как в последнем отдельные



Рис. XII-27. Рентгенограмма AlN по методу вращающегося кристалла.

кристаллы ориентированы совершенно беспорядочно, среди них всегда имеются такие, для которых расположение плоскостей отражения отвечает условию Брэгга — Вульфа. В связи с этим отпадает необходимость вращать столбик, и на фотографической пленке Φ наряду с центральным пятном A непосредственно получается ряд полос (рис. XII-29), из положения которых можно вычислить характерные для данного кристаллического вещества константы. Будучи значительно проще метода вращающегося кристалла в отношении подготовки исходного материала и проведения самого опыта, порошковый метод характеризуется несколько меньшей точностью и большей сложностью расчета структур. Хотя сильное уменьшение размера отдельных исследуемых кристалликов и вызывает постепенно усиливающуюся расплывчатость линий на рентгенограммах, однако последние все же позволяют делать определенные выводы (хотя бы общего характера) даже для частиц диаметром в несколько *ммк*. В этом заключается неоценимое преимущество порошкового метода, благодаря которому удалось, в частности, решить вопрос о внутренней структуре коллоидных частиц и многих «аморфных» веществ.

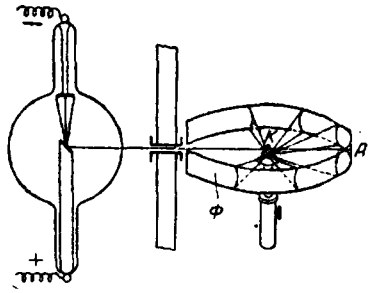


Рис. XII-28. Схема порошкового метода.

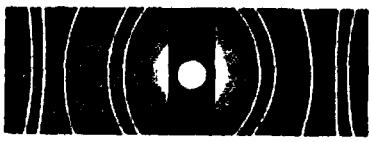


Рис. XII-29. Рентгенограмма Cu по порошковому методу.

19) Порошковым методом часто пользуются для идентификации веществ. Делается это путем сопоставления порошковой рентгенограммы («дебаеграммы») исследуемого образца с дебаеграммами веществ, одним из которых может быть данный образец. Совпадение набора линий и определяет природу образца.

Путем сопоставления дебаеграмм исходных веществ и продуктов их взаимодействия можно установить наличие или отсутствие химических изменений в системе. Например, так было показано, что при сплавлении $NaNO_3$ с Na_2O ортоинитрат натрия не образуется (IX § 3 доп. 51).

20) Отражение рентгеновских лучей от плоскостей кристалла обусловлено рассеиванием их электронами, входящими в состав заполняющих данную плоскость частиц. Очевидно, что при одинаковом заполнении плоскостей самими частицами рассеивание (а следовательно, и отражение) должно быть тем сильнее, чем больше содержится электронов в каждой из них.

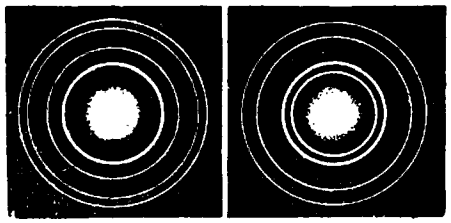
Рассматривая с этой точки зрения кристалл NaF и зная, что число отдельных частиц в нем вдвое больше числа молекул, относительно природы этих частиц можно сделать два крайних предположения: а) кристалл состоит из нейтральных атомов Na и F и б) кристалл состоит из ионов Na^+ и F^-. Согласно первому из них, следует ожидать, что от плоскостей, занятых атомами Na (11 электронов), рентгеновские лучи будут отражаться сильнее, чем от плоскостей, занятых атомами F (9 электронов).

Согласно второму — отражение должно быть одинаковым, так как каждый из ионов содержит по 10 электронов. В действительности интенсивность лучей, отраженных от тех или других плоскостей, практически одинакова. Это указывает на то, что кристалл NaF построен не из атомов, а из ионов.

Однако не следует думать, что кристаллы солей являются идеально ионными, т. е. что электронные облака валентных связей целиком принадлежат анионам. На самом деле эти облака частично распределены и между ионами, а действительные заряды последних лишь более или менее приближаются к тем величинам, которые соответствуют их значностям (например, в кристалле NaF они скорее $+0{,}9$ и $-0{,}9$, чем $+1$ и -1).

21) То обстоятельство, что отражение рентгеновских лучей обусловлено наличием электронов и зависит от их числа, налагает известные ограничения на применимость методов рентгеноскопии к исследованию структуры кристаллов. В частности, оно не позволяет непосредственно определять положение в решетке протона. Большие трудности возникают при фиксации взаимных положений близких по атомным номерам атомов (C и N, N и O, P и S и т. п.). Кроме того, оказывается сильно затрудненным выяснение структур соединений, в которые одновременно входят атомы с очень малыми и очень большими атомными номерами. Например, в случае LiI лучи, отраженные ионами Li^+ (только 2 электрона), настолько слабы по сравнению с отраженными ионами I^- (54 электрона), что положение лития в решетке на основании рентгенограммы LiI вообще не может быть непосредственно определено (и устанавливается косвенным путем — по расположению ионов I^-).

С другой стороны, та же зависимость рассеяния от числа электронов объясняет, почему пластинки, например, из Be (4 электрона) легко пропускают рентгеновские лучи, а пластинки из Pb (82 электрона), наоборот, их очень сильно задерживают. В связи с этим же находится и сравнительно легкая проницаемость для рентгеновских лучей человеческого тела, состоящего почти исключительно из элементов с малыми атомными номерами.



А *Б*

Рис. XII-30. Дифракция рентгеновских лучей (*А*) и электронов (*Б*) при прохождении сквозь пленку окиси цинка.

22) Как уже отмечалось ранее (III § 4 доп. 12), в отношении дифракции пучок электронов ведет себя аналогично рентгеновским лучам (рис. XII-30). Аналогия эта позволила разработать *электронографический* метод структурного исследования, принципиально сходный с рассмотренным выше рентгенографическим, но имеющий и ряд существенных особенностей.

При электронографическом определении структуры на изучаемый объект направляется пучок электронов, разогнанных путем наложения электрического поля до той или иной желательной скорости. Если v — разность потенциалов ускоряющего поля (в вольтах), то длина отвечающей электронному пучку волны (в ангстремах) определяется соотношением $\lambda = \sqrt{150/v}$. Например, электронный пучок с $\lambda = 0{,}1$ Å создается при разности потенциалов в 15 тыс. *в*.

В то время как рентгеновские лучи проникают на значительную глубину кристалла, пучок электронов полностью отражается от немногих его внешних плоскостей. Поэтому для изучения внутреннего структуры кристаллов предпочтительнее пользоваться рентгеновскими лучами. Напротив, электронография открывает возможность исследования поверхностных слоев твердых тел, что имеет исключительное значение, в частности, для гетерогенного катализа.

23) Оба метода могут быть использованы для установления строения веществ не только в кристаллическом (или жидком), но и в газообразном состоянии. С этой целью пучок рентгеновских лучей или электронов направляют на струю пара исследуемого вещества. Хотя молекулы в подобной струе и расположены беспорядочно, однако на-

личие во всех них одинакового пространственного размещения атомов обусловливает закономерный характер линий на получаемых фотографиях, что и дает возможность путем расшифровки последних устанавливать внутреннюю структуру изучаемых молекул.

С принципиальной стороны рассматриваемые методы не вполне эквивалентны, так как дифракция рентгеновских лучей вызывается преимущественно электронами, а катодных — атомными ядрами. Иначе говоря, при рентгенографическом исследовании устанавливается расположение в пространстве центров тяжести электронных облаков атомов, а при электронографическом — их ядер. Однако, как правило, одно практически совпадает с другим, и оба метода дают хорошо сходящиеся результаты.

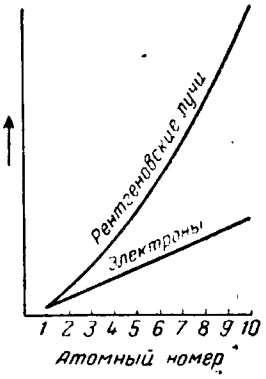


Рис. XII-31. Характер изменения относительной рассеивающей способности атомов (H=1).

24) Применительно к исследованию строения индивидуальных молекул (в парах) электронографический метод имеет два больших преимущества перед рентгенографическим. Благодаря меньшей зависимости рассеивания от атомного номера элемента (рис. XII-31) он позволяет лучше устанавливать положение легких атомов в присутствии тяжелых. Вместе с тем требуемое им для получения четких фотографий дифрагированного пучка время экспозиции несравненно меньше. Поэтому подавляющее большинство молекулярных структур установлено именно электронографическим методом.

25) При пользовании данными по *молекулярным структурам* следует учитывать их возможную неоднозначность. Например, с рентгеноструктурными данными для кристалла $KBrF_4$ одинаково хорошо согласуются и тетраэдрическая, и квадратная форма иона $[BrF_4]^-$. Подобным же образом для молекулы NSF_3 (IX § 1 доп. 67) экспериментальным результатам микроволновой спектроскопии одинаково хорошо отвечают следующие два набора структурных параметров:

	d(NS), Å	d(SF), Å	<FSF
А	1,416±0,003	1,552±0,003	94° 2′±16′
Б	1,910±0,003	1,488±0,003	120° 0′±16′

Выбор более правильного из них возможен лишь на основе аналогий и общих соображений (а *не* результатов самого структурного определения). Так, расстояние 1,91 Å слишком велико для тройной связи, а плоская структура группы SF_3 крайне невероятна. Поэтому правильным следует признать вариант *А*. На примере варианта *Б* видно, что высокая точность структурного определения отнюдь не гарантирует его надежность.

26) К сожалению, надежность результатов структурных исследований нередко расходится с их точностью и из-за пренебрежения чистотой исходных веществ (ср. II § 6 доп. 2). Например, недавнее (1968 г.) прецизионное электронографическое изучение структур $POCl_3$ и $PSCl_3$ проводилось с перегнанными техническими препаратами. Определенные в таких условиях параметры могут соответствовать не индивидуальным изучаемым соединениям, а их смесям с неопределенными количествами не устраненных перегонкой примесей. Следовательно, надежность полученных данных остается под сомнением.

27) Хороший пример возможной неоднозначности структурного определения уже не в количественном, а в принципиальном плане дают галоидные нитрозилы (IX § 3 доп. 12). Так как рассеивание электронов от атомов N и O почти одинаково (и меньше, чем от атомов Г), из двух возможных структур этих соединений — ГNO и ГON первая выбирается на основе не самих экспериментальных данных, а обычных валентностей элементов (Г—N=O). Однако против такой трактовки можно выдвинуть серьезное возражение: обычная длина двойной связи N=O составляет 1,20—1,22 Å, а в галоидных нитрозилах она равна 1,13—1,15 Å, т. е. такова же, как

в молекуле NO с вероятной для нее тройной связью (IX § 3 доп. 8). Напротив, длина связи фтора с группой NO (1,52 Å) гораздо больше, чем в NF_3 (1,37) или F_2O (1,41), и близка к длине связи F—O (1,58 Å) в молекуле F_2O_2, где кислород, по-видимому, четырехвалентен (VII § 1 доп. 10). Не исключена поэтому возможность, что действительное строение галоидных нитрозилов отвечает формуле Г—O≡N с четырехвалентным кислородом. То же относится к F_3CNO (X § 1 доп. 166) и LiNO (IX § 3 доп. 32).

28) Иногда трудность однозначной формулировки результата структурного определения возникает, по-видимому, из-за нестойкости изучаемого соединения в условиях его исследования. Например, по электронографическим данным одной и той же лаборатории структура молекулы Li_2O в парах была сперва (1958 г.) определена как угловая с $d(LiO) = 1{,}82$ Å и $\angle LiOLi = 110°$, а затем (1969 г.) — как линейная с $d(LiO) = 1{,}60$ Å.

29) Подобное же положение возникает и в некоторых других случаях. Например, атомы бора рассеивают и рентгеновские лучи, и электроны несравненно слабее атомов хлора. Поэтому вывод о тетраэдрическом строении B_4Cl_4 (XI § 1 доп. 60) базируется, в основном, на пространственном расположении именно атомов хлора. Возможно, однако, что атомы бора в этом соединении образуют плоский (или несколько деформированный) квадрат, а присоединенные к его углам атомы хлора вследствие взаимного отталкивания приобретают тетраэдрическое расположение. Если это так, то молекула перестает быть «электронодефицитной» и надобность в ее трактовке с позиций метода молекулярных орбит отпадает. Вопрос этот имеет довольно принципиальное значение и сводится к тому, что делаемые на основании единичных структурных определений теоретические выводы нельзя принимать безоговорочно.

30) Расшифровка молекулярных структур обычно выполняется путем сопоставления экспериментальных данных с рассчитанными для заранее задаваемых моделей. Сперва намечается наиболее подходящая из них, а затем производится ее уточнение. Если у автора определения на основе его теоретических воззрений уже сложилось представление о структуре определенного типа, то она одна и задается, т. е. структурное определение сводится к уточнению параметров. Так обстояло дело, например, при первом электронографическом исследовании диборана (1938 г.): за основу принималась этаноподобная модель H_3BBH_3, для которой и были найдены хорошо отвечающие экспериментальным данным параметры $d(BB) = 1{,}86$, $d(BH) = 1{,}27$ Å, $\angle HBH = 109{,}5°$. Структура молекулы диборана казалась, таким образом, надежно обоснованной (и тем самым исходные теоретические представления экспериментально подтвержденными).

Однако несколько позже (1940 г.) возникли сомнения в правильности этой модели и затем (1948 г.) было показано, что т е м ж е экспериментальным данным столь же хорошо удовлетворяет мостиковая структура H_2BHHBH_2 с параметрами $d(BH_{внешн}) = 1{,}18$, $d(BH_{внутр}) = 1{,}37$ Å, внешний $\angle HBH = 122{,}5°$ и внутренний $\angle HBH = 98°$. Исследования другими методами доказали, что правильна именно мостиковая модель (XI § 1 доп. 83).

Таким образом, выбор структурной модели иногда производится под влиянием определенной теории, а затем та же уточненная по параметрам модель может фигурировать в качестве подтверждения или даже обоснования исходной теории. В связи с этим следует отметить, что расшифровка структур более сложных бороводородов обычно ведется на основе только моделей, производящихся от октаэдра или икосаэдра (XI § 1 доп. 84). По предыдущему, это еще не дает уверенности в правильности получаемых результатов. Было бы весьма желательно попытаться использовать для расшифровки структур летучих бороводородов более широкий ассортимент исходных моделей.

31) Помимо электронографии, волновые свойства электронов (III § 4 доп. 12) были использованы для конструирования э л е к т р о н н ы х м и к р о с к о п о в. Схема простейшего прибора такого типа (электронного проектора) показана на рис. XII-32: в находящемся под высоким вакуумом стеклянном сосуде, на полушаровую часть которого нанесен экран из люминофора (*А*), располагаются кольцевой анод (*Б*) и

катод (*В*), выполненный из очень тонкого вольфрамового острия (рис. XII-33). Под напряжением в несколько тысяч вольт с конца острия срывается пучок электронов, дающий на экране изображение «загрязняющих» поверхность острия частиц. Размеры последних современными электронными микроскопами (работающими под напряжениями в миллионы вольт) могут быть увеличены до 1 млн. раз (против максимально 3 тыс. раз в обычном микроскопе). Практически удается различать частицы диаметром до 10 Å (т. е. отдельные достаточно крупные молекулы).

На рис. XII-34 в качестве примера приведена полученная при помощи электронного микроскопа фотография мелкого вольфрамового порошка с увеличением в 30 тыс. раз. Снимок наглядно показывает, что поверхность частиц покрыта тонкими кристаллическими иглами, существование которых раньше известно не было. Уже из этого

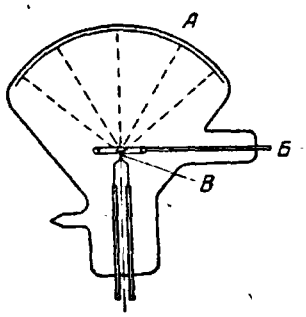


Рис. XII-32. Схема простейшего электронного проектора.

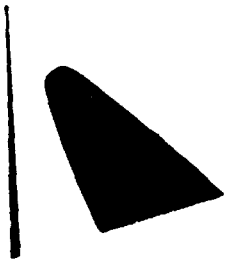


Рис. XII-33. Вольфрамовое острие по сравнению с концом булавки.

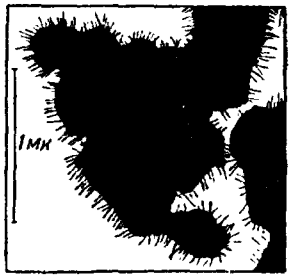


Рис. XII-34. Электронная фотография вольфрамового порошка.

примера видно большое значение, которое может иметь электронная микроскопия для изучения поверхностных структур. Не меньшие перспективы открываются перед ней и в ряде других областей. Например, лишь при помощи электронного микроскопа удалось рассмотреть т. н. вирусы — мельчайшие возбудители гриппа и многих других заболеваний. По применению электронной микроскопии в физико-химических исследованиях имеется обзорная статья *.

32) Так как отвечающие протонам и ядрам гелия волны короче электронных (III § 4 доп. 12), в принципе аналогичные электронному проектору конструкции, использующие положительно заряженные частицы, позволяют создавать еще большее увеличение. При помощи таких протонных или ионных проекторов с ускоряющим полем в десятки млн. *в* удается различать даже отдельные атомы.

33) Как уже отмечалось ранее (III § 8 доп. 1), каждая молекулярная решетка может быть расчленена на составляющие ее решетки отдельных атомов, что позволяет устанавливать пространственное расположение атомных ядер и определять расстояния между ними. Если эти в н у т р и м о л е к у л я р н ы е расстояния *d* и вытекающие из них ковалентные радиусы атомов (III § 6) имеют основное значение для структурной характеристики с а м и х м о л е к у л, то с точки зрения структуры к р и с т а л л а более важны расстояния м е ж д у молекулами, которые могут быть расчленены на характерные для отдельных атомов *радиусы межмолекулярного контакта*. Значения последних (в ангстремах) для некоторых элементов сопоставлены ниже:

H	C	N	O	F	P	S	Cl	As	Se	Br	Sb	Te	I
1,17	1,72	1,57	1,35	1,35	1,9	1,85	1,80	2,0	2,00	1,95	2,2	2,20	2,15

Исходя из приведенных значений, могут быть построены показанные на рис. XII-35 модели молекулярных форм (увеличение 30 млн. раз). Модели эти представляют собой попытку уточнения внешней формы молекул, т. е. пространственного ограничения сфер действия образующих их атомов.

* Л у к ь я н о в и ч В. М., Успехи химии, 1958, № 6, 690

34) Внешняя форма молекул имеет, по-видимому, большое значение для *запаха* веществ. Согласно стереохимической теории обоняния, существуют семь основных запахов — камфарный, мускусный, цветочный, мятный, эфирный, острый и гнилостный. Первые пять из них связаны с определенными формами и размерами молекул летучих веществ, а последние два обусловлены характерностью для этих молекул электрофильной или нуклеофильной функции. Обонятельный аппарат человека содержит участки (рецепторы) пяти определенных размеров и форм, частично

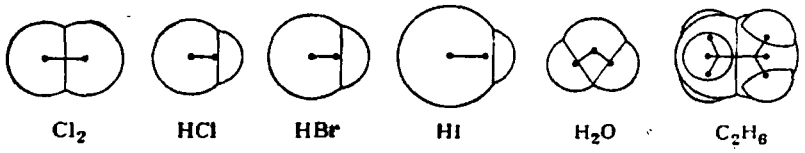


Рис. XII-35. Модели молекулярных форм.

укладываясь в которые молекулы летучих веществ вызывают соответствующее нервное раздражение. Например, рецепторный участок для камфарного запаха предположительно представляет собой полусферу с диаметром около 7 А. Этот запах характерен, в частности, для таких совершенно различных веществ, как гексахлорэтан (C_2Cl_6), адамантан (X § 2 доп. 15) и барен (XI § 1 доп. 128), сходных с камфарой и друг с другом лишь по близким к шарообразным формам молекул и их размерам. Комбинация раздражений, одновременно получаемых от различных рецепторных участков, и создает ощущение того или иного запаха. Интересно, что подобная трактовка обоняния давалась уже в поэме «О природе вещей», написанной древнеримским философом и поэтом Лукрецием Каром (99—55 гг. до н. э.).

По другим представлениям, существует не 7, а примерно 25 первичных запахов. Известно, что важную роль для их проявления играет не только форма, но и строение молекул, однако какие-либо общие закономерности в этом отношении пока не обнаружены. С другой стороны, имеются данные, позволяющие предполагать, что запах может вызываться молекулярными колебаниями в области длин волн $200 \div 20$ *мк*. Такая вибрационная трактовка запахов (вместе с разбором и критикой других представлений) отражена в специальной монографии *. Следует отметить, что из всех предлагавшихся теорий обоняния ни одна не может считаться вполне удовлетворительной. Однако правильный путь к решению вопроса открывает, по-видимому, только стереохимический подход.

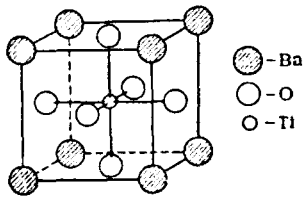


Рис. XII-36. Элементарная ячейка кристалла $BaTiO_3$.

35) Из рассмотрения заполненных ячеек (II на рис. XII-12) вытекает как будто неравенство числа разноименных ионов, т. е. неэквивалентность положительных и отрицательных зарядов. В действительности этого нет: так как при построении кристалла каждая заполненная ячейка совмещается с другими такими же по всем шести плоскостям куба, ее периферийные ионы оказываются одновременно принадлежащими двум, четырем или восьми ячейкам. Поэтому, принимая заряд находящейся внутри куба частицы за единицу, заряд частицы на его плоскости следует считать равным $^1/_2$, на ребре — $^1/_4$, а в углу — $^1/_8$. Наглядным примером может служить показанная на рис. XII-36 элементарная ячейка кристалла $BaTiO_3$ (X § 7 доп. 31).

36) Структуры, наиболее характерные для соединений типа AB_2 (тернарных), показаны на рис. XII-37. В кристаллах флюорита (CaF_2) каждый ион Ca^{2+} окружен восемью ионами F^-, а каждый из последних — четырьмя ионами Ca^{2+}. Координационные числа решетки равны, следовательно, 8 и 4. Для самого флюорита $a_\omega = 5{,}45$ и $d = 2{,}36$ А.

* Райт Р. Х. Наука о запахах. Пер. с англ., под ред. Н. П. Наумова М., «Мир» 1966. 224 с.

В противоположность относящемуся к правильной системе флюориту, рутил (TiO_2) кристаллизуется в квадратной системе и ребро c его элементарной ячейки не равно двум другим. Каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-}, а каждый из последних — тремя ионами Ti^{4+}, т. е. решетка характеризуется координационными числами 6 и 3. Для самого рутила $a = b = 4{,}58$, $c = 2{,}95$, $d = 1{,}97$ Å. По кристаллическим структурам неорганических соединений имеются специальные монографии*.

37) Для многих *химических элементов* (особенно металлов) помимо структуры центрированного куба наиболее характерны решетки куба с центрированными гранями (рис. XII-38) и типа гексагональной плотной упаковки,

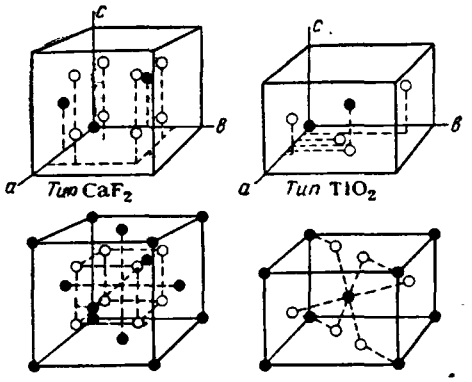


Рис. XII-37. Наиболее обычные структуры тернарных соединений.

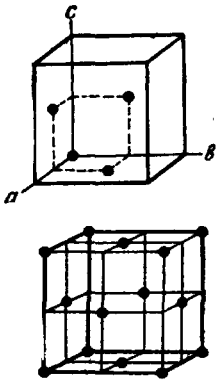


Рис. XII-38. Куб с центрированными гранями.

примером которой может служить решетка металлического магния (рис. XII-39). Координационное число обеих структур равно двенадцати. В первом случае имеем $d = 0{,}707a_{ш}$, во втором — $d = a$. Обе структуры допускают упаковку шаров максимально возможной плотности. Такая упаковка шаров для обоих случаев показана на рис. XII-40.

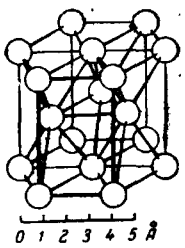


Рис. XII-39. Решетка металлического магния.

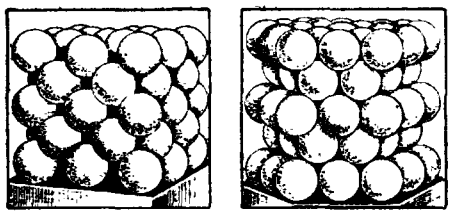


Рис. XII-40. Максимально плотные упаковки шаров.

38) При строго шаровой симметрии частиц из двух максимально плотных упаковок гексагональная, по-видимому, немного (на 0,01%) энергетически выгоднее. Она характерна, в частности, для твердого гелия, тогда как его более тяжелые аналоги (имеющие 8-электронные внешние оболочки) кристаллизуются по типу куба с центрированными гранями. Существует предположение, что это связано с возможностью для них приближения к тетраэдрической электронной симметрии, при которой предпочтительнее становится последняя структура (характерная, в частности, для твердого метана).

* Уэллс А. Ф. Строение неорганических соединений. Пер. с англ., под ред. А. П. Виноградова. М., Издатинлит, 1948. 690 с.

Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М., Гостехтеоретиздат, 1950, 968 с.

39) Упаковка шаров одинакового радиуса по тому или иному структурному типу приводит к следующему заполнению пространства:

Тип упаковки	Координационное число	Заполненная часть, %	Незаполненная часть, %
Максимально плотная	12	74	26
Центрированный куб	8	68	32
Простая кубическая	6	52	48
Тетраэдрическая (алмаз)	4	34	66

Как видно из этих данных, даже в случае максимально плотных упаковок более четверти всего объема падает на пространство м е ж д у шарами.

40) В максимально плотных упаковках свободное пространство слагается из пустот двух типов: тетраэдрических (окруженных четырьмя шарами) и октаэдрических (окруженных шестью шарами). На каждый шар упаковки приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты. Если радиус шара самой упаковки принять за единицу, то в октаэдрических пустотах без нарушения основной структуры могут разместиться шары с радиусом до 0,41, а в тетраэдрических — до 0,22. Подобное заполнение пустот кристаллической решетки играет большую роль при некоторых химических взаимодействиях (например, многих металлов с водородом).

41) Если говорить не о шарах, а о выпуклых многогранниках (каковыми я являются кристаллы), то существует всего четыре основных типа таких многогранников, при сложении которых одинаковыми гранями пространство может быть заполнено без промежутков. Эти т. н. п а р а л л е л о э д р ы показаны на рис. XII-41 (*А* — куб, *Б* — гексагональная призма, *В* — ромбододекаэдр, *Г* — кубооктаэдр с равными ребрами).

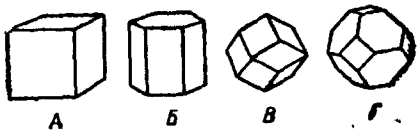


Рис. XII-41. Параллелоэдры.

42) Строго говоря, представления об атомах и элементарных ионах, как о шарах, справедливы лишь по отношению к с в о б о д н ы м частицам с з а к о н ч е н н ы м электронными оболочками. Радиусы таких частиц по корпускулярным представлениям определяются границами внешних электронных слоев, а по представлениям волновой механики вообще строго не определимы, так как каких-либо четких границ электронных облаков не существует (рис. XII-42). Практически радиусы атомов и ионов устанавливаются не на отдельных частицах, а на основе рассмотрения тех или иных их с о в о к у п н о с т е й (обычно, кристаллов), т. е. они являются величинами не истинными, а э ф ф е к т и в н ы м и, соответствующими данной совокупности.

43) У с л о в н о за истинный радиус атома или иона можно принять положение (относительно ядра) максимума плотности его внешнего электронного слоя. Найденные путем теоретического расчета такие «истинные» радиусы некоторых атомов и ионов сопоставлены ниже (А):

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
1,59	1,71	2,16	2,29	2,52	0,40	0,73	0,85	1,04
Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0,19	0,26	0,59	0,73	0,92	0,40	0,74	0,87	1,07

Как видно из приведенных данных, снятие внешней электронной оболочки ($Li \rightarrow Li^+$ и т. д.) резко снижает «истинный» радиус, тогда как включение лишнего электрона в уже имеющуюся оболочку ($F \rightarrow F^-$ и т. д.) его почти не изменяет. Сопоставление значения радиуса максимальной электронной плотности внешней оболочки для F^- (0,40 А) с данными рис. XII-42 (где этот максимум лежит около 0,20 А) показывает, как могут расходиться результаты теоретических расчетов, проводимых различными путями.

Соотношение между «истинными» и обычными эффективными радиусами ионов наглядно показано на рис. XII-43. С точки зрения корпускулярных представлений, сближению ионов на расстояние, меньшее 2,31 Å, препятствует взаимное отталкивание их внешних электронных оболочек (ср. рис. III-52).

44) Величины *эффективных* радиусов зависят прежде всего от типа связи в кристалле и довольно резко меняются при его изменении. В пределах одного и того же типа связи заметное влияние на них оказывает число непосредственно окружающих данную частицу соседей, т. е. характерное для данной структуры координационное число. Наконец, при одном и том же типе связи и координационном числе эффективный радиус несколько изменяется также и в зависимости от химической природы частиц, окружающих данную. Однако обусловленные этим фактором изменения эффективных радиусов сравнительно невелики.

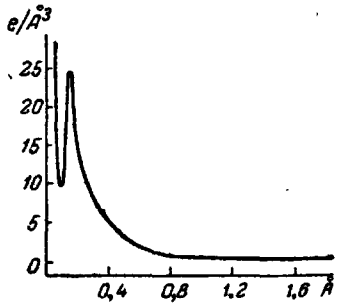


Рис. XII 42. Теоретическое распределение электронной плотности в ионе F^-.

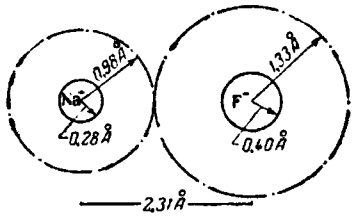


Рис. XII-43. «Истинные» и эффективные радиусы ионов.

Из рассмотренного вытекает, что в пределах одного и того же типа связи и одинакового координационного числа значения эффективных радиусов приблизительно постоянны. Это дает возможность рассматривать расстояния d в кристаллических решетках какой-либо данной структуры как величины аддитивные, т. е. получаемые из соответствующих радиусов путем их простого суммирования.

45) Значения эффективных атомных радиусов для структур металлического характера сопоставлены ниже (Å)

Li	Be													
1,55	1,13													
Na	Mg	Al												
1,89	1,60	1,43												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
2,36	1,97	1,64	1,46	1,34	1,27	1,30	1,26	1,25	1,24	1,28	1,39	1,39	1,39	1,48
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
2,48	2,15	1,81	1,60	1,45	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37	1,44	1,56	1,66	1,58	1,61
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2,68	2,21	1,87	1,59	1,46	1,40	1,37	1,35	1,35	1,38	1,44	1,60	1,71	1,75	1,82
Fr	Ra	Ac												
2,80	2,32	2,03												
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	
1,83	1,82	1,82		1,81	2,02	1,79	1,77	1,77	1,76	1,75	1,74	1,93	1,74	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								
1,80	1,63	1,54	1,50	1,60	1,82	1,74								

Приведенные значения атомных радиусов соответствуют решеткам с наиболее обычным для металлов координационным числом 12. При переходе к координационным числам 8, 6 и 4 они должны быть уменьшены путем умножения соответственно на 0,97; 0,96 и 0,88.

46) При рассмотрении данных приведенной выше таблицы выявляются некоторые интересные моменты. Как правило, по мере увеличения числа электронных слоев в атомах аналогичных элементов (т. е. сверху вниз по группе) радиусы этих атомов возрастают. Однако элементы середин 6 периода (Hf—Au) по размерам атомов практически не отличаются от соответствующих атомов 5 периода (Zr—Ag), а атомы актинидов даже меньше атомов соответствующих лантанидов. Если причиной первой аномалии можно считать лантанидное сжатие, то причина второй не ясна. Непонятно и то, почему ход изменения радиусов актинидов (с минимумом на Np) иной, чем у лантанидов. Обращают на себя внимание «выскоки вверх» атомных радиусов Eu и Yb (ср. рис. XI-47), а также Am.

47) При пользовании атомными радиусами элементов следует учитывать возможное различие их происхождения. Например, для хлора за такой радиус принимается половина ядерного расстояния в его двухатомной молекуле, для аргона — половина ядерного расстояния в его кристаллической решетке (где атом лишь слабо взаимодействует с другими), а для калия — половина ядерного расстояния в его металлической структуре (где межатомное взаимодействие весьма сильно). Поэтому при внешней «правильности» изменения атомных радиусов по ряду Cl (0,99) — Ar (1,92) — K (2,36 Å) в действительности эти радиусы нельзя считать строго сопоставимыми.

48) Приводимые в этом параграфе и далее величины эффективных *ионных* радиусов определены исходя из характеризующихся координационным числом 6 структур типа NaCl, причем за основу брались соединения, в которых взаимное влияние химической природы ионов должно быть минимальным. При переходе к координационному числу 4 значения ионных радиусов следует уменьшать приблизительно на 6%, а при переходе к координационному числу 8 — увеличить на 4%.

49) Определяемые из кристаллических решеток эффективные радиусы элементарных анионов оказываются, как правило, меньше радиусов отвечающих им инертных газов, причем величины для двухвалентных ионов еще меньше, чем для одновалентных. Так как при переходе от атома инертного газа к соответствующему одно- и затем двухзарядному аниону число электронов и их расположение остаются неизменными, а заряд ядра уменьшается, радиусы частиц в рассматриваемых рядах должны были бы увеличиваться.

Последнее, несомненно, и отвечало бы результатам опыта, если бы определение эффективных радиусов можно было произвести на свободных анионах. Однако в кристалле условия существенно иные, так как в нем анионы находятся под действием весьма значительных сил стяжения с ионами противоположного знака. Действие этих сил не может не сказаться на уменьшении эффективных радиусов, и уменьшении тем большем, чем больше заряды ионов. Таким образом, результаты опытного определения эффективных радиусов элементарных анионов не противоречат основным представлениям теории строения атомов.

50) Эффективные радиусы некоторых ионов (по данным разных авторов), не включенных в таблицу основного текста, сопоставлены ниже (Å):

OH^-	1,53	In^+	1,32	Pb^{2+}	1,32	Pd^{2+}	0,88	Rh^{3+}	0,68	V^{4+}	0,61	Pd^{4+}	0,64
SH^-	1,99	Tl^+	1,49	Ti^{2+}	0,78	Pt^{2+}	0,93	As^{3+}	0,69	Mn^{4+}	0,52	Os^{4+}	0,67
CN^-	1,92	I^+	1,30	V^{2+}	0,72	Tl^{3+}	0,69	Sb^{3+}	0,90	Mo^{4+}	0,68	Ir^{4+}	0,66
NH_2^-	1,67	Ra^{2+}	1,53	Cr^{2+}	0,83	V^{3+}	0,65	Bi^{3+}	1,20	W^{4+}	0,68	Pt^{4+}	0,69
ClO_4^-	1,85	Sm^{2+}	1,26	Mn^{2+}	0,91	Cr^{3+}	0,64	Ce^{4+}	1,02	Se^{4+}	0,69	Cr^{5+}	0,46
NO_3^-	2,19	Eu^{2+}	1,23	Fe^{2+}	0,83	Mn^{3+}	0,70	Pr^{4+}	1,00	Te^{4+}	0,89	Mn^{5+}	0,45
BH_4^-	2,05	Yb^{2+}	1,13	Co^{2+}	0,82	Fe^{3+}	0,67	Tb^{4+}	0,89	Po^{4+}	1,02	I^{5+}	0,98
OH_3^+	1,35	Ge^{2+}	0,93	Ni^{2+}	0,78	Co^{3+}	0,64	Th^{4+}	1,10	Re^{4+}	0,71	U^{6+}	0,80
NH_4^+	1,43	Sn^{2+}	1,12	Cu^{2+}	0,80	Au^{3+}	0,85	U^{4+}	1,05	Ru^{4+}	0,65	Re^{6+}	0,52

51) Для актиния и элементов семейства актинидов приводятся следующие значения ионных радиусов (Å):

Ac^{3+}	Th^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Th^{4+}	Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}	Cm^{4+}	Bk^{4+}
1,1	1,08	1,04	1,02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,99	0,96	0,93	0,92	0,90	0,89	0,88	0,87

Как видно из этих данных, по ряду актинидов наблюдается такой же последовательный ход изменения ионных радиусов, как и в случае лантанидов (XI § 6). Следует иметь в виду, что абсолютные величины этих радиусов с приводившимися выше непосредственно не сопоставимы (ср. данные для Th^{4+} и U^{4+}), так как рассчитывались они иным методом.

52) Причины резкого уменьшения ионных размеров при переходе от структур инертных газов к 18-электронным оболочкам нагляднее всего выясняются из рассмотрения приводимых ниже радиусов ионов $Э^{3+}$ элементов семейства лантанидов. Особенно благоприятные условия создаются здесь потому, что изменение заряда ядра на целых 14 единиц не влечет за собой изменения ни в числе электронных слоев, ни в валентности ионов.

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Атомный номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	66	69	70	71
Радиус иона, Å	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

Как видно из этих данных, возрастание атомного номера элемента при прочих (число электронных слоев и валентность) равных условиях сопровождается постепенным уменьшением радиуса ионов. Иными словами, притяжение электронов к ядру при увеличении заряда последнего на единицу возрастает сильнее, чем взаимное отталкивание электронов, обусловленное введением еще одного из них в уже имеющийся электронный слой. Следовательно, при одновременном введении в ион одного протона (в ядро) и одного электрона (в уже имеющийся электронный слой) *эффективный заряд ядра* несколько увеличивается. Высказывалось предположение, что эффективный заряд ядра (в e-единицах) может быть приближенно выражен простой функцией его общего заряда, т. е. атомного номера соответствующего элемента: $Z_{эфф.} = Z^{2/3}$.

53) Очевидно, что подобное же увеличение эффективного заряда ядра должно происходить при переходе от Ca^{2+} к Zn^{2+}, от Sc^{3+} к Ga^{3+} и т. д. Так как число электронных слоев при этом не изменяется, в результате имеем уменьшение ионных размеров:

Структура	Ион	Радиус Å	Δ	Радиус Å	Ион	Структура
8	K^+	1,33	0,35	0,98	Cu^+	18
8	Ca^{2+}	1,06	0,23	0,83	Zn^{2+}	8
2	Sc^{3+}	0,83	0,21	0,62	Ga^{3+}	2
	Ti^{4+}	0,64	0,20	0,44	Ge^{4+}	
8	Rb^+	1,49	0,36	1,13	Ag^+	18
18	Sr^{2+}	1,27	0,24	1,03	Cd^{2+}	18
8	Y^{3+}	1,06	0,14	0,92	In^{3+}	8
2	Zr^{4+}	0,87	0,13	0,74	Sn^{4+}	2

54) Эффективные радиусы определены и для некоторых более сложных ионов. Примерами могут служить $[SnCl_6]^{2-}$ — 2,98, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ — 2,58, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — 2,5, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ — 3,3 Å. В отдельных случаях сложные ионы могут существенно отклоняться от шаровой симметрии. Например, перекисный ион O_2^{2-} представляет собой эллипсоид вращения с длиной большой оси 4,19 и поперечным радиусом 1,23 Å.

55) Приведенные в основном тексте исходные оценки радиусов F^- и O^{2-} по оптическим данным (Вазашерна, 1923 г.) подвергались затем сомнениям. Для F^- был

предложен радиус 1,36 А, а для O^{2-} разными авторами предлагались радиусы 1,35, 1,36, 1,40 и даже 1,46 А. Это соответственно сказывалось на определяемых из суммарных ядерных расстояний (d) радиусах других ионов. Ниже сопоставлены некоторые их значения (А), принятые в наиболее употребительных системах ионных радиусов:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Гольдшмидт	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
Полинг	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16
Захариазен	0,68	0,98	1,33	1,48	1,67	1,33	1,81	1,96	2,19
Аренс	0,68	0,97	1,33	1,47	1,67	1,33	1,81	1,96	2,20
Белов и Бокий	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Гольдшмидт	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43	1,32	1,74	1,91	2,11
Полинг	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40	1,84	1,98	2,21
Захариазен	0,30	0,65	0,94	1,10	1,29	1,46	1,90	2,02	2,22
Аренс	0,35	0,66	0,99	1,12	1,34	1,40	1,84	1,98	2,21
Белов и Бокий	0,34	0,74	1,04	1,20	1,38	1,36	1,82	1,93	2,11

Каждая из этих систем обладает отдельными достоинствами и недостатками по сравнению с приведенной в основном тексте системой Гольдшмидта (1926 г.), дополненной расчетными данными Полинга (1928 г.), но в целом не имеет перед ней существенных преимуществ. С принципиальной стороны все эти условные системы ионных радиусов не отличаются друг от друга, так как исходят из невозможности их непосредственного определения в каждом отдельном случае.

56) В настоящее время для кристаллов некоторых солей уже известно *распределение электронной плотности*. Рис. XII-44 показывает такое распределение для NaCl (кривые равной электронной плотности — изоплоты — дают ее в единицах $e/Å^3$).

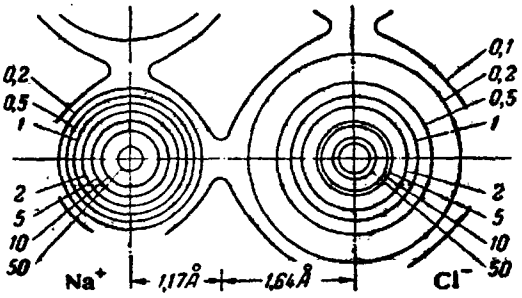


Рис. XII-44. Распределение электронной плотности в кристалле NaCl.

Границей между натрием и хлором естественно считать линию минимума межионной электронной плотности, что соответствует 1,17 Å для радиуса Na^+ и 1,64 Å для радиуса Cl^-. Подобным же образом из распределения электронной плотности в кристалле LiF (d = 2,01 А) определяются значения 0,92 для Li^+ и 1,09 А для F^-, а из кристалла MgO (d = 2,10 А) — 1,01 для Mg^{2+} и 1,09 для O^{2-}. Общим отличием находимых таким прямым путем реальных ионных радиусов от обычных условных является увеличение катионов и уменьшение анионов, т. е. некоторое сближение размеров тех и других.

Вряд ли можно сомневаться в том, что базирующиеся на распределении электронной плотности реальные ионные радиусы по существу правильнее условных. Однако экспериментальных данных для их непосредственного определения еще очень мало. Исходя из экспериментально установленных значений для Na^+, Cl^- (в NaCl) и Mg^{2+}, O^{2-} (в MgO), была обычным путем рассчитана следующая система реальных ионных радиусов при координационном числе шесть (А):

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0,94	1,17	1,49	1,63	1,86	1,16	1,64	1,80	2,05
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
	1,01	1,31	1,47	1,65	1,09	1,54	1,67	1,86

Приведенные значения отличаются от обычных условных в среднем на ±0,16 Å для однозарядных ионов и на ±0,23 Å для двухзарядных. В смысле аддитивности эта система не хуже обычной, но принятое в ней значение 1,16 Å для F^- существенно отличается от 1,09 Å (из данных для кристалла LiF). Между тем из данных для кристалла CaF_2 было определено практически совпадающее значение 1,10 Å (и 1,26 для Ca^{2+}).

Вычисляемый на основании экспериментальных данных d решеток и приведенных выше значений для катионов радиус F^- по ряду CsF—RbF—KF—NaF—LiF изменяется, составляя 1,14—1,19—1,18—1,14—1,07 Å. Такое его уменьшение при переходах Rb → K → Na → Li (а также Rb → Cs) обусловлено, вероятно, сжатием за счет поляризационного взаимодействия. Оно должно сопровождаться возрастанием ковалентности связей, т. е. *межионной* электронной плотности (что для LiF и было экспериментально показано). Возможность непосредственного установления подобных *особенностей взаимодействия* ионов в каждом отдельном случае и составляет основное достоинство метода электронной плотности.

Следует отметить, что само получение и трактовка данных по электронной плотности отнюдь не просты. Из-за этого результаты разных авторов нередко расходятся. Например, рентгеноструктурное изучение KCl привело к радиусам 1,45 Å для K^+ и 1,70 Å для Cl^-, а аналогичное изучение RbCl дало 1,71 Å для Rb^+ и 1,58 Å для Cl^-. Сопоставление этих величин с приведенными выше показывает, что единства в оценке значений реальных ионных радиусов пока нет.

Помимо установления такого единства переход на реальные ионные радиусы потребовал бы более или менее радикального пересмотра отдельных уже сложившихся теоретических представлений. Возможно, что он знаменовал бы собой новый этап развития кристаллохимии, связанный с некоторым отходом от модели жестких шаров и усилением внимания к поляризации ионов. Но пока этого не произошло, приходится базироваться на обычных условных радиусах (в основном, наиболее общепринятой системы Гольдшмидта).

57) Следует иметь в виду известную условность *любых* ионных радиусов в том смысле, что они не являются строго ионными. Так, расчет по данным электронной плотности показывает, что в кристалле NaCl эффективные заряды частиц (в e-единицах) равны приблизительно ±0,85, т. е. уже заметно отличаются от их значений (±1). По мере роста последних такие расхождения увеличиваются. Например, в кристалле MgO эффективные заряды частиц гораздо ближе к ±1, чем к ±2, т. е. они фактически не являются двухзарядными ионами Mg^{2+} и O^{2-}, как мы их считаем, говоря о радиусах.

58) Пусть два сорта кругов различного радиуса требуется сложить друг с другом так, чтобы один круг радиуса K соприкасался с максимально возможным числом кругов радиуса A. Из моделей рис. XII-45 вытекает, что расположение по схеме *I* возможно только при величине отношения *радиус K : радиус A* не меньшей 0,15, а по схеме *II* — не меньшей 0,41. Если от кругов перейти к твердым шарам, то из подобных же моделей вычисляются наименьшие величины отношения радиусов, при которых может появиться та или иная конфигурация. Результаты такого расчета приводятся ниже:

Число шаров A (координационное число K)	Расположение шаров A	Структура MX	Возможна при отношении R_K/R_A не меньше
2	друг против друга	линейная	0,00
3	в вершинах треугольника	плоская	0,15
4	» тетраэдра	ZnS	0,22
6	» октаэдра	NaCl	0,41
8	» куба	CsCl	0,73

59) Проверка полученных соотношений может быть произведена на ряде соединений одинакового типа (благодаря чему исключается первый отмеченный в основном тексте фактор), причем должны быть выбраны такие вещества, в которых влияние составных частей друг на друга сравнительно невелико (чтобы можно было пренебречь третьим фактором). Подходящими являются соединения типа MX, где M — Mg, Ca, Sr, Ba, а X — O, S, Se, Te. Вычисленные для них отношения R_K/R_A собраны в приводимой таблице:

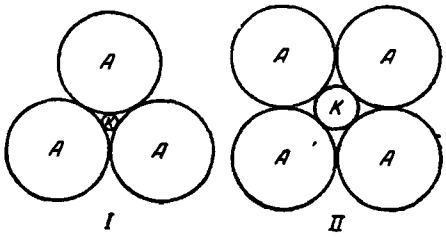


Рис. XII-45. Координационные числа для кругов разного радиуса.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0,59	0,80	0,96	1,08
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se	0,41	0,56	0,66	0,75
Te	0,37	0,50	0,60	0,68

Как видно из ее данных, почти все эти соединения имеют $R_K/R_A > 0{,}41$ и поэтому могут кристаллизоваться в решетке типа NaCl. Единственным исключением является MgTe, для которого R_K/R_A ниже допускаемой для решетки типа NaCl величины. Как показывает опыт, из всего рассматриваемого ряда один только MgTe и кристаллизуется в решетке типа не NaCl, а ZnS.

Хорошее согласие результатов теории и опыта получается и для приводимых ниже тернарных соединений:

Структура	флюорита (к. ч. 8 и 4)						рутила (к. ч. 6 и 3)					
Фториды EF_2	Ba	Pb	Sr	Hg	Ca	Cd	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Mg
R_K/R_A	1,08	0,99	0,95	0,84	0,80	0,77	0,68	0,62	0,62	0,62	0,59	0,59

Окислы EO_2	Th	U	Ce	Pr	Zr	Te	Pb	Sn	W	Mo	Tl	V	Mn
R_K/R_A	0,84	0,80	0,77	0,76	0,66	0,67	0,64	0,56	0,52	0,52	0,48	0,48	0,39

Отступление от теоретического отношения R_K/R_A (0,73) дает здесь только ZrO_2. Подобные отдельные исключения вполне естественны ввиду грубости самой схемы расчета.

Для щелочногалоидных солей согласие теории и опыта уже не столь хорошо. Как видно из представленных в приводимой сводке значений R_K/R_A

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,58	0,74	1,00	1,12	1,24
Cl	0,43	0,54	0,74	0,82	0,91
Br	0,40	0,50	0,68	0,76	0,84
I	0,36	0,45	0,60	0,68	0,75

LiBr и LiI должны были бы кристаллизоваться только по типу ZnS, а более половины остальных галидов могли бы иметь структуру типа CsCl. Между тем, за исключением CsCl, CsBr и CsI, все рассматриваемые соли кристаллизуются по типу NaCl. Это не противоречит приведенной выше схеме расчета (так как значения R_K/R_A для LiBr и LiI очень близки к пограничным), но и не подтверждает ее.

60) По сравнению с другими кристаллическими структурами бинарных соединений тетраэдрическая решетка типа ZnS проявляет некоторые характерные особенности. Наблюдается она только у C, Si, Ge, Sn, продуктов их взаимодействия друг с другом (например, SiC) и некоторых бинарных соединений, построенных из элементов, равноудаленных в периодической системе от четвертой группы. Необходимым (но не всегда достаточным) условием образования тетраэдрической структуры является, следовательно, наличие во внешних слоях обоих соединяющихся атомов суммарно восьми электронов. Весьма интересно также, что при равенстве суммы

порядковых номеров обоих атомов расстояния между их ядрами остаются практически постоянными, как это видно, например, из приводимых ниже данных:

Соединение	SiC	AlN	SiSi	AlP	ZnS	CuCl	SnSn	InSb	CdTe	AgI
Число электронов внешних слоев	4+4	3+5	4+4	3+5	2+6	1+7	4+4	3+5	2+6	1+7
Атомные номера	14+6	13+7	14+14	13+15	30+16	29+17	50+50	49+51	48+52	47+53
d, Å	1,89	1,87	2,35	2,36	2,35	2,34	2,79	2,79	2,80	2,81

Таким образом, по одному и тому же типу и с почти одинаковыми структурными характеристиками могут кристаллизоваться такие резко различные с химической стороны вещества, как, например, Sn и AgI. Из сопоставления случаев SiSi и ZnS вытекает, что одинаковые d решеток имеют иногда вещества с различными суммами атомных номеров.

61) Обусловленные изменением внешних условий превращения одной кристаллической формы вещества в другую являются либо обратимыми (энантиотропными), либо необратимыми (монотропными). Примером первых могут служить переходы ромбической серы в моноклинную и обратно (VIII § 1 доп. 8), примером вторых переход кубического льда в обычный (VI § 3 доп. 42). Практически с энантиотропией приходится встречаться гораздо чаще, чем с монотропией.

62) Для некоторых веществ при изменении температуры наблюдается несколько полиморфных превращений. Так, под обычным давлением NH_4NO_3 известен в пяти разных кристаллических формах, точки перехода между которыми лежат при —18, +32, 82 и 125 °С. Последняя из них (кристаллизующаяся в кубической системе) характеризуется наличием свободного вращения обоих ионов. Под давлением выше 9 тыс. *атм* может существовать еще одна кристаллическая форма. Полная диаграмма состояния NH_4NO_3 показана на рис. XII-46.

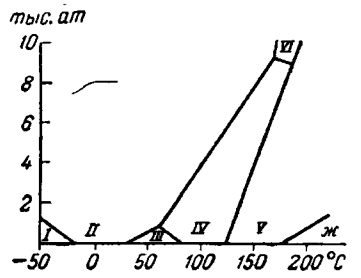


Рис. XII-46. Диаграмма состояния NH_4NO_3.

63) Как видно из рис. XII-46, полиморфные превращения могут быть обусловлены изменением не только температуры, но и давления. Характер влияния обоих факторов непосредственно связан с различной степенью заполнения пространства в структурах разного типа (доп. 39); понижение температуры и повышение давления способствуют их максимальному уплотнению (ряд $ZnS \rightarrow NaCl \rightarrow CsCl$), наоборот, повышение температуры и понижение давления — возникновению более рыхлых упаковок (ряд $CsCl \rightarrow NaCl \rightarrow ZnS$).

64) Полиморфизм является наиболее частым, но не единственным проявлением аллотропии химических элементов (II § 4). Например, аллотропия кислорода может быть обусловлена не только его полиморфизмом (II § 3 доп. 3), но и разной атомностью молекул (O_2 и O_3), а аллотропия церия (XI § 6 доп. 9) — изменением электронной структуры атома. Точно так же резко различающиеся по магнитным свойствам α- и β-формы железа являются аллотропическими видоизменениями этого элемента, несмотря на отсутствие изменения кристаллической структуры в точке перехода (рис. XI-23). Поэтому наблюдающаяся иногда тенденция сводить аллотропию к полиморфизму неправильна.

65) Теплоты образования смешанных кристаллов в системе KCl—KBr слабо отрицательны. Наибольшее значение теплового эффекта (—0,2 *ккал/моль*) отвечает 50 мол. % каждого из компонентов. Интересно, что минимальная температура плавления системы обнаруживается при 63—65 мол. % KBr, а кристаллы с содержанием 25—65 мол. % KBr обладают твердостью, примерно вдвое превосходящей твердость каждого из компонентов. Слабо эндотермичны и процессы образования смешанных кристаллов в системах KCl—RbCl (—0,2), KCl—NaCl (—1,0), NaCl—NaBr (—0,4), RbCl—RbBr (—0,2 *ккал/моль*).

66) По Гримму (1925 г.), изоморфизм имеет место при одновременном соблюдении следующих основных условий:

1) однотипности молекулярного состава компонентов (например, KBF_4, $KMnO_4$ и $BaSO_4$);

2) подобного друг другу строения их элементарных ячеек;

3) достаточно близких размеров элементарных ячеек. В частности, для солей с ионами типа инертных газов различие не должно при обычных условиях превышать 6%, а при близких к точкам плавления температурах — 13%.

Значение размеров элементарных ячеек наглядно выясняется на примере ряда LiCl ($a_0 = 5{,}13$) — NaCl (5,62) — KCl (6,28 Å). В то время как NaCl при высоких температурах дает смешанные кристаллы и с LiCl и с KCl, последние две соли не образуют их друг с другом. Случай ограниченной смешиваемости характерен, например, для NaI ($a_0 = 6{,}46$) и RbI (7,31 Å): решетка NaI может включить лишь до 10% RbI, решетка RbI — лишь до 20% NaI.

Из приведенных правил встречаются и отдельные исключения. Например, LiF и LiH не дают полной смешиваемости, несмотря на то, что тип решетки у этих соединений один и тот же, а расстояния в ней различаются лишь на 1,5%. Отклонение в данном случае от общего правила обусловлено, вероятно, различной электронной структурой обоих анионов.

67) Изоморфизм был открыт в 1819 г. Тогда считали, что изоморфными могут быть только вещества, близко родственные друг другу по химической природе образующих их элементов. Между тем из изложенного выше следует, что условие это отнюдь не является обязательным и основным. Действительно, такие соединения, как, например, KBF_4 и $BaSO_4$, по признаку изоморфизма оказываются ближе друг к другу, чем весьма родственные по составу LiCl и KCl.

Таким образом, прежняя точка зрения в целом оказывается неправильной. Однако это не мешает ей оставаться верной в известных пределах, так как химически близко сходные вещества весьма часто отвечают также и приведенным выше условиям изоморфизма.

В истории химии изоморфизм сыграл большую роль, так как им нередко пользовались для установления валентности элементов, а при ее помощи и атомных весов. Например, исходя из того, что соли Ho и Tm изоморфны соответствующим солям некоторых трехвалентных элементов, была установлена трехвалентность самих Ho и Tm, что позволило (зная эквиваленты) определить их атомные веса.

68) По-видимому, следует различать *два* вида изоморфизма. При одном из них смешанные кристаллы образуются путем взаимного замещения отдельных составных частей молекул (например, в системе KCl—KBr — ионов Cl^- и Br^-). При другом — замещать друг друга в кристаллической решетке могут только целые молекулы или их агрегаты (например, в системе $KMnO_4$—$BaSO_4$). Практическим следствием этого является отсутствие образования смешанных кристаллов подобных солей при очень малой концентрации одного из компонентов (так как шансы на формирование его неднссоциированных молекул в сильно разбавленных растворах ничтожно малы).

Благодаря изоморфизму $BaSO_4$ и $KMnO_4$ кристаллы первого вещества легко включают в себя бо́льшие или меньшие количества второго. Поэтому при осаждении $BaSO_4$ из содержащего $KMnO_4$ раствора осадок оказывается окрашенным в красный или розовый цвет. Так как частицы $KMnO_4$ распределены по всей массе кристаллов, осадок этот при промывании не обесцвечивается. Возможность возникновения подобного (или основанного на адсорбции — VII § 3 доп. 10) соосаждения всегда приходится учитывать при химических анализах.

69) В некоторых случаях смешанные кристаллы образуются и веществами сходного молекулярного строения, но с различным типом кристаллической структуры. Подобными изодиморфными веществами являются, например, RbCl и CsCl. Однако в решетке каждого из них один катион может быть заменен другим лишь до известного процентного содержания.

70) Особый интерес представляет случай аномальной смешиваемости, когда смешанные кристаллы образуются веществами, не сходными ни по молекулярной структуре, ни по типу решетки. Характерными примерами могут служить пары: LiF и MgF_2, CaF_2 и YF_3. То обстоятельство, что при замене части CaF_2 на YF_3 размеры кристаллической решетки флюорита почти не увеличиваются, указывает на наличие в последней «свободных» мест, которые и заполняются лишними ионами F^-. Кристаллы CaF_2 могут включать в себя до 40 мол. % YF_3, а в системе PbF_2—YF_3 возможен даже непрерывный ряд твердых растворов.

71) Различаются три типа структур *твердых растворов* (XI § 3 доп. 6). Если исходить из пространственной решетки вещества А, то обмен в ней некоторого числа частиц А на равное число частиц Б приводит к образованию структуры замещения, обмен на меньшее число частиц В — структуры вычитания, а дополнительное внедрение частиц Б в решетку А — структуры внедрения. Последнее возможно лишь за счет «свободных» мест исходной пространственной решетки, и только при условии, что внедряющиеся частицы существенно меньше ее собственных (например, у металлов соотношение атомных радиусов тех и других обычно не превышает 0,6). Реже всего встречаются твердые растворы вычитания (которые иногда рассматривают как частный случай структур внедрения), чаще всего — замещения. Если замещающие частицы располагаются в решетке закономерно, то образуется т. н. сверхструктура. По структурам твердых и жидких растворов имеется обзорная статья *.

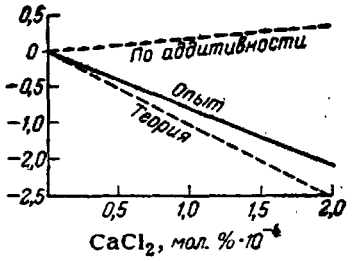


Рис. XII-47. Изменение плотности в системе KCl—$CaCl_2$ [$g/(см^3 \cdot 10^{-4})$].

72) Твердый раствор вычитания образуется, например, при введении примеси $CaCl_2$ в решетку KCl. Так как для сохранения электронейтральности один ион Ca^{2+} должен заменять два иона K^+, можно ожидать, что плотность кристалла будет не возрастать (по правилу аддитивности), а уменьшаться. Как видно из рис. XII-47, экспериментальная прямая хорошо согласуется с теоретической, т. е. рассматриваемая система действительно представляет собой твердый раствор вычитания.

73) Образование твердых растворов является обычной причиной отклонения состава веществ от стехиометрических (валентных) соотношений. Если эти отклонения малы, то они, как правило, не учитываются, хотя иногда заметно влияют на некоторые свойства рассматриваемого соединения (например, было показано, что максимумы температур плавления PbS и PbTe отвечают атомным соотношениям не 1 : 1, а соответственно 1,0003 : 1 и 1 : 1,004). Однако известно и много таких веществ, состав которых при неизменной кристаллической структуре может изменяться в более или менее широких пределах. Хорошим примером является ванадий-оксид (IX § 7 доп. 52), кристаллическая структура которого устойчива в пределах от $VO_{0,85}$ до $VO_{1,25}$.

Из всех промежуточных ступеней такой кристаллической фазы переменного состава лишь для $VO_{1,00}$ могут быть получены производные ванадия с теми же рациональными стехиометрическими соотношениями (VF_2, VCl_2, VBr_2, VI_2, VSO_4). Так как химическая классификация основывается на взаимосвязях веществ, в интерваале данной фазы *химическим соединением* следует считать только $VO_{1,00}$. По так называемым нестехиометрическим соединениям имеется монографическая сводка **.

74) Как видно из всего изложенного выше, размеры атомов и ионов играют важнейшую роль по отношению к структурным особенностям кристаллов. Несомненно, что от них сильно зависит и ряд других свойств твердых тел. Однако

---

* Бокий Г. Б., Успехи химии, 1954, № 5, 605.

** Нестехиометрические соединения. Под ред. Л. Манделькорна. Пер. с анг., под ред. К. В. Астахова. М., «Химия», 1971, 607 с.

имеющие здесь место закономерности еще мало изучены. По составу и свойствам ионных кристаллов имеется обзорная статья *.

75) Лучше других разработан вопрос *о твердости* кристаллов. Последняя оценивается обычно по условной десятичной шкале твердости, в основе которой лежит следующий ряд природных минералов, расположенных по их возрастающей твердости:

1. Тальк (1)	3. Кальцит (9)	5. Апатит (41)	7. Кварц (1300)	9. Корунд (33 000)
2. Гипс (1,3)	4. Флюорит (25)	6. Ортоклаз (830)	8. Топаз (5100)	10. Алмаз (5 000 000).

Приведенные в скобках цифры приблизительно характеризуют истинные соотношения твердости отдельных минералов рассматриваемой шкалы (тальк принят за единицу). Как видно из этих цифр, условная шкала в действительности очень неравномерна (причем алмаз тверже талька не в 10 раз, а в 5 млн. раз).

При пользовании десятичной шкалой твердость вещества определяют по его сопротивлению царапанью. Например, стекло царапает минералы 1—4 и в свою очередь царапается минералами 6—10. Следовательно, твердость его лежит около 5. Устанавливая отношение стекла к апатиту, можно уточнить оценку до десятых долей шкалы. Вещества с твердостью ниже 2 царапаются ногтем, с твердостью ниже 5 — обычным ножом, с твердостью ниже 7 — напильником. Ввиду анизотропии свойств кристаллов определение твердости по методу царапанья может даже для одного и того же вещества дать несколько различные результаты в зависимости от избранной грани кристалла и направления черты. Из изложенного следует, что рассматриваемый метод, будучи чрезвычайно простым, является вместе с тем весьма грубым.

76) При одинаковом типе решетки и неизменной валентности ее структурных элементов твердость кристалла возрастает по мере уменьшения расстояния между ними (d). Увеличение радиусов образующих решетку атомов или ионов ведет, таким образом, к понижению твердости кристалла:

	Решетка типа NaCl							
Вещество	MgS	CaS	SrS	BaS	CaO	CaS	CaSe	CaTe
Радиус переменного иона, Å	0,78	1,06	1,27	1,43	1,32	1,74	1,91	2,11
Твердость	4,5—5	4,0	3,3	3	4,5	4,0	3,2	2,9
	Решетка типа ZnS							
Вещество	BeS	ZnS	CdS	HgS	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Радиус переменного иона, Å	0,34	0,83	1,03	1,12	1,32	1,74	1,91	2,11
Твердость	7,5	4	3,2	3	5	4	3—4	3

С другой стороны, при неизменном типе решетки и расстоянии между частицами твердость повышается с увеличением их валентности:

	Решетка типа NaCl				Решетка типа ZnS			
Вещество	NaF	MgO	ScN	TiC	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
d, Å	2,31	2,10	2,23	2,23	2,46	2,45	2,44	2,43
Валентность	1	2	3	4	1	2	3	4
Твердость	3,5	6,5	7,5	8,5	2,5	3,5	4,5	6,5

Исключительная твердость алмаза обусловлена особенно благоприятным сочетанием обоих факторов — малого ядерного расстояния ($d = 1{,}54$ Å) и высокой валентности углерода (4).

77) Подобно твердости, отчетливо выраженная зависимость от ионных радиусов наблюдается и для *сжимаемости* солей. Как показывают приводимые ниже в качестве примера данные, при одном и том же типе решетки сжимаемость (т. е. уменьшение

* Воробьев А. А., Успехи химии, 1967, № 6, 1065.

объема при повышении давления) возрастает по мере увеличения радиуса переменного иона:

Вещество	NaCl	KCl	RbCl	NaCl	NaBr	NaI
Радиус переменного иона, Å	0,98	1,33	1,49	1,81	1,96	2,20
Относительная сжимаемость	1	1,35	1,77	1	1,21	1,68

Изменение типа решетки существенно влияет на сжимаемость. Так, несмотря на больший радиус цезия (1,65 Å) по сравнению с рубидием (1,49 Å), сжимаемость хлорида, бромида и иодида цезия (тип CsCl) не больше, а даже несколько меньше, чем соответствующих солей рубидия (тип NaCl).

78) Относительное *термическое расширение* солей изменяется иначе, чем сжимаемость:

NaCl	KCl	RbCl	NaCl	NaBr	NaI
1	0,95	0,90	1	1,08	1,20

Как видно из приведенных данных, роль увеличения размеров катиона и аниона здесь различна. При переходе к структуре типа CsCl относительное термическое расширение резко возрастает (например, для самого CsCl имеем 1,25).

79) Непосредственно зависит от ионных радиусов также величина *энергии кристаллической решетки* (III § 8 доп. 2). Для соединений четко выраженного ионного типа она может быть приближенно вычислена при помощи уравнения Капустинского:

$$U = 287{,}2\,\frac{V_K V_A \Sigma n}{r_K + r_A}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A}\right) \text{ ккал/моль}$$

где V_K и V_A — валентности соответственно катиона и аниона; r_K и r_A — их радиусы (по Гольдшмидту), а Σn — число ионов в химической молекуле соединения.

При сопоставлениях различных соединений друг с другом целесообразнее выражать энергии кристаллических решеток по расчету не на грамм-молекулу, а на грамм-эквивалент вещества (что дает возможность непосредственно сопоставлять взаимодействие ионов в соединениях самых разнообразных типов — АБ, $АБ_2$, $А_2Б_3$ и т. д.). Для подобных грубых сопоставлений может быть использовано более простое уравнение:

$$U = 260\,\frac{V_K + V_A}{r_K + r_A} \text{ ккал/г-экв}$$

Следует иметь в виду, что ошибки расчетов по обоим уравнениям иногда бывают значительными. Особенно это относится к тем случаям, когда существенную роль играют поляризационные взаимодействия ионов.

80) Приведенные уравнения могут быть использованы для вычисления энергий кристаллических решеток любых ионных соединений, если обратным расчетом из экспериментальных данных предварительно определить усредненные значения соответствующих ионных радиусов. Такие «термохимические» радиусы ряда анионов сопоставлены ниже (Å):

OH^-	SH^-	CN^-	NCS^-	NO_2^-	NH_2^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	NO_3^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
1,40	1,95	1,82	1,95	1,55	1,30	1,58	1,59	1,89	2,00	1,91	1,82
BF_4^-	ClO_4^-	MnO_4^-	IO_4^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	BO_3^{3-}
2,28	2,36	2,40	2,49	1,63	2,30	2,43	2,40	1,85	2,38	2,48	1,91

Исходя из радиусов катионов (по Гольдшмидту) и приведенных радиусов анионов, могут быть получены приближенные значения энергий решеток нитратов, сульфатов и т. д. Этим и определяется практическая полезность термохимических радиусов.

Сопоставление их с радиусами, определенными из кристаллических структур (доп. 50), показывает близкое сходство в одних случаях (например, SH^-) и сильное

расхождение в других (например, NO_3^-). Сама система термохимических радиусов содержит некоторые внутренние противоречия (например, не увеличение, а уменьшение объемов по ряду $ClO_3^- — BrO_3^- — IO_3^-$), исключающие возможность их понимания как реальных пространственных единиц. Они могут поэтому играть лишь чисто расчетную роль.

81) Хотя большинство неорганических соединений находится при обычных условиях в твердом агрегатном состоянии, оно не является наиболее важным и интересным для химии. Такое на первый взгляд противоречивое положение обусловлено тем, что химические процессы протекают не между агрегатами частиц, а между отдельными молекулами или их частями (ионами, радикалами), и, как правило, не в твердой, а в жидкой или газовой фазе.

Само собой разумеется, что многие получаемые из статики твердого состояния структурные данные могут быть с успехом использованы при рассмотрении динамики химических превращений. Однако нельзя забывать о том, что строение вещества в разных агрегатных состояниях вовсе не обязательно остается одним и тем же. Простейшим примером может служить NaCl, имеющий в кристалле ионную, а в парах молекулярную структуру.

82) Почти единственным объектом быстро развившегося после 1912 года (III § 8) рентгеноструктурного анализа всегда были твердые вещества. Технически более сложные структурные исследования неорганических соединений в парах начали широко развиваться лишь недавно, а в расплавах и растворах они еще почти не проводились. Поэтому структурная неорганическая химия получила резко выраженное «однобокое» развитие в сторону изучения твердого состояния вещества, которое тем самым выдвинулось на первый план.

Отсюда возникли попытки «исправления» сложившихся химических представлений в духе идей кристаллографии путем переноса центра внимания от молекулы вещества к его кристаллу, от состава вещества к его кристаллической структуре, от валентности атома и соединения к его координации в кристалле. С этих позиций, например, недопустимо оперировать молекулярными представлениями применительно к веществам с ионной структурой кристаллов, обычную шпинель (XI § 2 доп. 36) нельзя считать алюминатом магния, простые силикаты — солями кремневых кислот и т. д. Напротив, неизменность кристаллической структуры вещества с вариацией атомных соотношений (см., например, доп. 73) позволяет трактовать его как «химическое соединение переменного состава» (отметая тем самым критерий валентности). Формулы соединений подлежали изменению опять-таки в соответствии со структурой именно твердых веществ. Так, для хлористого натрия предлагалась «уточненная» формула Na_8Cl_8 (отражающая шестерную координацию каждого из ионов в кристалле), для двуокиси кремния — $SiO_{4/2}$ (отражающая четверную координацию кремния и двойную кислорода) и т. п. При этом забывалось о том, что химическая формула должна отображать вещество (например, NaCl), а не то или другое состояние вещества (например, Na_8Cl_8). Такой подход, абсолютизирующий одно — обычное — агрегатное состояние веществ, является типичным примером формальной логики: «Логика формальная... берет формальные определения, руководствуясь тем, что наиболее обычно или что чаще всего бросается в глаза, и ограничивается этим» (Ленин).

Рассматриваемая тенденция односторонне ориентировать неорганическую химию на кристаллографическую трактовку веществ неправильна и принципиально (так как каждая наука вправе иметь собственные критерии), и по существу (так как не отвечает задачам исследования химических процессов). При своем дальнейшем развитии такая (отнюдь не прогрессивная) тенденция привела бы к отрыву «ионной» неорганической химии от «молекулярной» органической. Между тем химия едина, и основным ее объектом всегда является *молекула*. Именно поэтому принятое в химии формульное описание веществ имеет молекулярный характер, обеспечивающий единство, четкость и простоту записи химических реакций.

§ 3. Щелочноземельные металлы. Элементы подгруппы кальция носят название щелочноземельных металлов. Происхождение этого названия связано с тем, что их окислы («земли» алхимиков) сообщают воде щелочную реакцию.

На долю *кальция* приходится 1,5% общего числа атомов земной коры, тогда как содержание в ней *радия* очень мало ($8 \cdot 10^{-12}$%). Промежуточные элементы — *стронций* (0,008) и *барий* (0,005%) — стоят ближе к кальцию.[1–4]

Помимо различных силикатных пород Ca, Sr и Ba встречаются главным образом в виде своих труднорастворимых *углекислых* и *сернокислых* солей, каковыми являются минералы:

$CaCO_3$ — кальцит	$CaSO_4$ — ангидрит
$SrCO_3$ — стронцианит	$SrSO_4$ — целестин
$BaCO_3$ — витерит	$BaSO_4$ — тяжелый шпат

Углекислый кальций в виде известняка и мела иногда образует целые горные хребты. Значительно реже встречается окристаллизованная форма $CaCO_3$ — мрамор. Для сернокислого кальция наиболее типично нахождение в виде минерала гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), месторождения которого нередко обладают громадной мощностью. Кроме перечисленных выше важным минералом кальция является флюорит (CaF_2).

Для стронция и бария сернокислые минералы более распространены, чем углекислые. Первичные месторождения радия связаны с урановыми рудами (причем на 1000 *кг* урана руда содержит лишь 0,3 *г* радия).[5–12]

Промышленное применение находят почти исключительно соединения рассматриваемых элементов, характерные свойства которых и определяют области их использования. Исключение представляют соли радия, практическое значение которых связано с их общим свойством — радиоактивностью (III § 2). Химия самого радия и его соединений изучена еще очень неполно. В общем, по химическим свойствам он похож на барий.

В свободном состоянии элементы подгруппы кальция могут быть получены по схеме

$$3ЭО + 2Al = Al_2O_3 + 3Э$$

накаливанием их окислов с металлическим алюминием в высоком вакууме. При этом щелочноземельный металл отгоняется и оседает на более холодных частях установки. В большом масштабе (порядка тысяч тонн ежегодно) вырабатывается лишь кальций, для получения которого пользуются также электролизом расплавленного $CaCl_2$.[13, 14]

Кальций и его аналоги представляют собой ковкие серебристо-белые металлы. Из них сам кальций довольно тверд, стронций и особенно барий значительно мягче. Некоторые константы щелочноземельных металлов сопоставлены ниже:

	Ca	Sr	Ba	Ra
Плотность, $г/см^3$	1,5	2,6	3,5	5
Температура плавления, °C . .	850	770	710	690
Температура кипения, °C . .	1490	1357	1634	1536
Электропроводность (Hg = 1)	22	4	2	

Практическое использование (главным образом в металлургии) находит почти исключительно кальций.[15–17]

Летучие соединения щелочноземельных металлов окрашивают пламя в характерные цвета: Ca — в оранжево-красный, Sr и Ra — в карминово-

красный, Ba — в желтовато-зеленый. Этим пользуются при химических анализах для открытия рассматриваемых элементов.

На воздухе кальций и его аналоги покрываются пленкой, наряду с нормальными окислами (ЭО) частично содержащей также перекиси ($ЭO_2$) и нитриды ($Э_3N_2$). В ряду напряжений щелочноземельные металлы располагаются левее магния и поэтому легко вытесняют водород не только из разбавленных кислот, но и из воды. При переходе от Ca к Ra энергичность взаимодействия увеличивается. В своих соединениях рассматриваемые элементы *двухвалентны*.[18–20]

С металлондами щелочноземельные металлы соединяются весьма энергично и с значительным выделением тепла, как это видно из рис. XII-48. Особенно интересны гидриды $ЭH_2$, образующиеся при нагревании кальция и его аналогов в токе сухого водорода. Соединения эти имеют типичный ионный характер, причем анионом является отрицательно заряженный водород (H^-). Водой они энергично разлагаются по схеме:

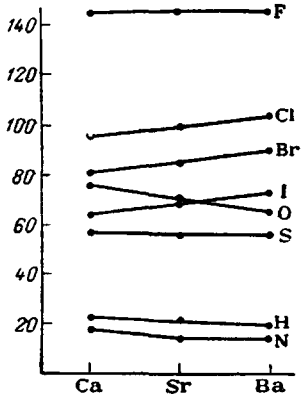


Рис. XII-48. Теплоты образования соединений Ca, Sr и Ba (*ккал/г-экв*).

$$ЭH_2 + 2HOH = 2H_2\uparrow + Э(OH)_2$$

С таким химически инертным в свободном состоянии элементом, как азот, щелочноземельные металлы соединяются уже при сравнительно слабом нагревании. При накаливании они соединяются также с углеродом, образуя карбиды типа $ЭC_2$.[21–41]

Окиси кальция и его аналогов (ЭО) представляют собой белые тугоплавкие вещества, энергично присоединяющие воду с образованием белых *гидроокисей* [$Э(OH)_2$]. Последние являются сильными основаниями, довольно хорошо растворимыми в воде. По ряду Ca—Sr—Ba основной характер гидроокисей усиливается. Параллельно с этим быстро растет их растворимость.

Окись кальция (негашеная известь, или «кипелка») и продукт ее взаимодействия с водой — $Ca(OH)_2$ (гашеная известь, или «пушонка») — находят широкое применение в строительном деле. С химической стороны «гашение» извести заключается в протекающем с выделением тепла присоединении к CaO воды по схеме:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16\ ккал$$

Гидроокись кальция является наиболее дешевым и поэтому чаще всего используемым в технике сильным основанием. Раствор $Ba(OH)_2$ («баритовая вода») применяется для открытия CO_2.[42–47]

Наряду с нормальными окислами для элементов подгруппы кальция известны белые *перекиси* типа $ЭO_2$. Практическое значение из них имеет перекись бария (BaO_2), применяемая, в частности, как исходный продукт для получения перекиси водорода. Последнее основано на обратимости реакции

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 + 2H_2O$$

Так как H_2O_2 является кислотой очень слабой, равновесие этой реакции практически полностью смещается влево под действием даже таких кислот, как угольная [вследствие нейтрализаци $Ba(OH)_2$].

Технически BaO_2 получают нагреванием BaO в токе воздуха до 500 °С. При этом происходит присоединение кислорода по реакции

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2 + 34 \text{ ккал}$$

Дальнейшее нагревание ведет, наоборот, к распаду BaO_2 на окись бария и кислород. Поэтому сжигание металлического бария сопровождается образованием только его окиси.[48–51]

При взаимодействии с кислотами окислы и гидроокиси щелочноземельных металлов легко образуют соответствующие *соли*, как правило, бесцветные. Из производных обычных минеральных кислот соли с анионами Cl^-, Br^-, I^- и NO_3^- хорошо растворимы; напротив, с анионами F^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и PO_4^{3-} малорастворимы в воде. В противоположность ионам Ca^{++} и Sr^{++} ион Ba^{++} ядовит. Многие соли рассматриваемых элементов находят разнообразное практическое использование.[52–54]

Галиды щелочноземельных металлов по свойствам делятся на две довольно резко обособленные группы. К одной относятся фториды, к другой — производные остальных галоидов. Фториды почти нерастворимы не только в воде, но и в разбавленных кислотах, а кристаллогидраты для них неизвестны. Напротив, хлориды, бромиды и иодиды хорошо растворимы в воде и из растворов выделяются в виде кристаллогидратов.[55–67]

Азотнокислый барий кристаллизуется при обычных условиях без воды, а нитраты Ca и Sr выделяются в виде кристаллогидратов. Последние легкорастворимы в воде, тогда как растворимость $Ba(NO_3)_2$ [и $Ra(NO_3)_2$] значительно меньше. Нитрат кальция широко применяется в качестве азотсодержащего минерального удобрения. Нитраты стронция и бария служат в пиротехнике для изготовления составов, сгорающих красным (Sr) или зеленым (Ba) пламенем.[68–77]

Сернокислые соли Sr и Ba кристаллизуются без воды. Выше 66 °С в безводном состоянии (в виде ангидрита) выделяется из раствора и сульфат кальция, ниже 66 °С осаждается гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В воде рассматриваемые сульфаты малорастворимы, причем по ряду Ca — Ra растворимость быстро уменьшается.

Нагревание гипса до 170 °С вызывает удаление большей части (но не всей) его гидратной воды. При замешивании теста из порошка такого не полностью обезвоженного гипса с водой (60—80% его массы) происходит обратное присоединение последней, сопровождающееся отвердеванием всей массы вследствие ее закристаллизовывания. На этом основано применение гипса для изготовления слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего строительного материала.[78–89]

Углекислые соли щелочноземельных металлов практически нерастворимы в воде. При накаливании они отщепляют CO_2 и переходят в окиси. По ряду Ca — Sr — Ba термическая устойчивость карбонатов быстро возрастает. Наиболее практически важен из них карбонат кальция.

Применение отдельных природных разновидностей $CaCO_3$ различно. Известняк непосредственно используется при строительных работах, а также служит исходным сырьем для получения важнейших строительных материалов — извести и цемента. Мел потребляется в качестве минеральной краски, как основа составов для полировки и т. д. Мрамор является прекрасным материалом для скульптурных работ, изготовления электрических распределительных щитов и т. д.

Ежегодная мировая выработка *извести* из известняка исчисляется десятками миллионов тонн. Термическая диссоциация $CaCO_3$ идет со значительным поглощением тепла:

$$CaCO_3 + 43\ ккал \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Зависимость положения равновесия этой реакции от температуры видна из следующих данных:

Температура, °С	550	600	650	700	750	800	850	897
Давление CO_2, *мм рт. ст.*	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

Технически обжиг известняка чаще всего осуществляется в шахтных печах (рис. XII-49). Важным побочным продуктом производства является углекислый газ.

Известь находит широкое применение в ряде отраслей промышленности. Значительные ее количества потребляются также сельским хозяйством. Важнейшей и с наиболее давних времен известной человечеству областью применения извести является, однако, использование ее (под названием «известкового раствора») в качестве вяжущего строительного материала для скрепления друг с другом камней, кирпичей и т. п. Обычно приготовляют смесь извести с песком (1 вес. ч. на 3—4 вес. ч. песка) и количеством воды, достаточным для получения тестообразной массы. Последняя постепенно твердеет вследствие кристаллизации гидроокиси кальция и образования кристаллического $CaCO_3$ (за счет CO_2 воздуха) по реакции

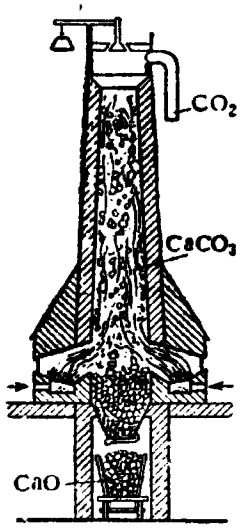


Рис. XII-49. Схема шахтной печи для обжига известняка.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O + 27\ ккал$$

Одновременно идет образование также силикатов кальция (за счет SiO_2 песка). Ввиду выделения воды при твердении известкового раствора в построенных с его помощью зданиях долго сохраняется сырость.[90–92]

Значительные преимущества перед известью имеет искусственный вяжущий материал — *цемент*. Помимо того, что его применением устраняется долговременная сырость зданий, цемент характеризуется способностью затвердевать не только на воздухе, но и под водой. Твердеет он значительно быстрее известкового раствора, причем дает гораздо более прочный камень. Выработка цемента по СССР составила в 1972 году 104 млн. *т* (против 5,7 млн. *т* в 1940 г. и 1,5 млн. *т* в 1913 г.).

Цемент представляет собой зеленовато-серый порошок, состоящий в основном из смеси различных силикатов и алюминатов кальция. Будучи замешан с водой, он дает отвердевающую массу. Переход последней из тестообразного в твердое состояние носит название «схватывания» и осуществляется обычно в течение нескольких часов. С химической стороны схватывание цемента обусловлено главным образом гидратацией его составных частей.[93–101]

Наряду с рассмотренными выше солями Ca, Sr и Ba для химии этих элементов важны их известные только в растворе бикарбонаты $Э(HCO_3)_2$. Они образуются при взаимодействии растворенного в воде углекислого газа с нормальными карбонатами по схеме

$$ЭCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Э(HCO_3)_2$$

Реакция эта обратима, причем нагревание смещает ее равновесие в сторону распада бикарбоната. В природных водах из бикарбонатов щелочноземельных металлов обычно содержится только $Ca(HCO_3)_2$. Наличие его придает воде приятный освежающий вкус (который отсутствует у дистиллированной воды).[102]

Содержание в природной воде солей кальция и магния часто оценивают, говоря о той или иной ее *«жесткости»*. При этом различают жесткость карбонатную («временную») и некарбонатную («постоянную»). Первая обусловлена присутствием $Ca(HCO_3)_2$, реже $Mg(HCO_3)_2$. Временной она названа потому, что может быть устранена простым кипячением воды: бикарбонаты при этом разрушаются, и нерастворимые продукты их распада (карбонаты Ca и Mg) оседают на стенках сосуда в виде накипи.

Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния, не дающих осадка при кипячении. Наиболее обычны сульфаты и хлориды. Из них особое значение имеет малорастворимый $CaSO_4$, который оседает в виде очень плотной накипи.

При работе парового котла на жесткой воде его нагреваемая поверхность покрывается накипью. Так как последняя плохо проводит тепло, прежде всего становится неэкономичной сама работа котла: уже слой накипи толщиной 1 *мм* повышает расход топлива приблизительно на 5%. С другой стороны, изолированные от воды слоем накипи стенки котла могут нагреться до весьма высоких температур. При этом железо постепенно окисляется и стенки теряют прочность, что может повести к взрыву котла. Так как паросиловое хозяйство существует во многих промышленных предприятиях, вопрос о жесткости воды весьма практически важен.

Жесткая вода оказывается непригодной также для проведения технологических процессов ряда отраслей промышленности (например, красильной). Пользование ею чрезвычайно затрудняет стирку белья, мытье волос и другие операции, связанные с потреблением мыла. Обусловлено это нерастворимостью кальциевых и магниевых солей входящих в его состав органических кислот, из-за чего, с одной стороны, загрязняются отмываемые предметы, с другой — вызывается непроизводительный расход мыла.[103]

Так как очистка воды от растворенных солей при помощи перегонки слишком дорога, в местностях с жесткой водой для ее «умягчения» пользуются химическими методами. Карбонатную жесткость обычно устраняют, прибавляя к воде $Ca(OH)_2$ в количестве, строго отвечающем найденному по анализу содержанию бикарбонатов. При этом по реакции

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

весь бикарбонат переходит в нормальный карбонат и осаждается. От некарбонатной жесткости чаще всего освобождаются добавлением к воде соды, которая вызывает образование осадка по реакции

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Воде дают затем отстояться и лишь после этого пользуются ею для питания котлов или в производстве. Для умягчения небольших количеств жесткой воды (в прачечных и т. п.) обычно добавляют к ней немного соды и дают отстояться. При этом кальций и магний полностью осаждаются в виде карбонатов, а остающиеся в растворе соли натрия употреблению мыла не мешают.

Из изложенного следует, что содой можно пользоваться для устранения и карбонатной, и некарбонатной жесткости. Тем не менее в

технике все же стараются по возможности применять именно $Ca(OH)_2$, что обусловлено гораздо большей дешевизной этого продукта сравнительно с содой.[104—107]

Дополнения

1) Соединения кальция (известняк, гипс) были известны и практически использовались еще в глубокой древности. Барий открыт в 1774 г., стронций — в 1792 г. Элементарные Ca, Sr и Ba впервые получены в 1808 г. По кальцию имеется монография *.

2) Радий был предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г. и открыт в 1898 г. Добыто его лишь около 2,5 *кг*. Помимо урановых руд, источниками получения радия могут служить воды некоторых буровых скважин. Недавно было обнаружено, что ил на дне океана значительно более богат радием, чем первичные месторождения этого элемента. По приблизительной оценке верхний слой земной коры (толщиной 16 *км*) содержит около $2 \cdot 10^7$ *т* радия.

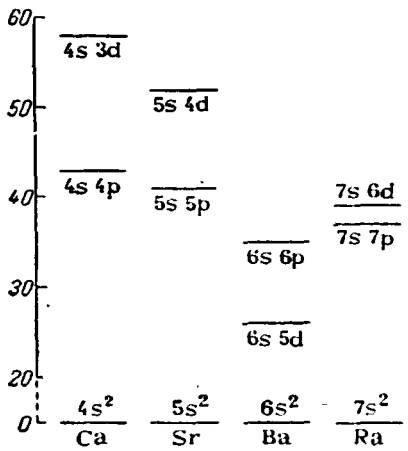


Рис. XII-50. Энергетические уровни атомов щелочноземельных металлов (*ккал/г-атом*).

3) Природный *кальций* слагается из изотопов с массовыми числами 40 (96,97%), 42 (0,64), 43 (0,14), 44 (2,06), 46 (0,003), 48 (0,19); *стронций* — 84 (0,56%), 86 (9,86), 87 (7,02), 88 (82,56); *барий* — 130 (0,10%), 132 (0,10), 134 (2,42), 135 (6,59), 136 (7,81), 137 (11,32), 138 (71,66). Из изотопов *радия* основное значение имеет встречающийся в природе ^{226}Ra (средняя продолжительность жизни атома 2340 лет).

4) В основном состоянии атомы щелочноземельных металлов имеют структуры внешнего электронного слоя типа ns^2 и нульвалентны. Возбуждение их до двухвалентного состояния может идти по схемам: $ns^2 \rightarrow nsnp$ или $ns^2 \rightarrow ns(n-1)d$ (где n — главное квантовое число внешней оболочки). Как видно из рис. XII-50, соответствующие энергетические уровни расположены у бария иначе, чем у других элементов рассматриваемой подгруппы. Последовательные энергии ионизации щелочноземельных металлов приводятся ниже (*эв*):

	Ca	Sr	Ba	Ra
I	6,11	5,69	5,21	5,28
II	11,87	11,03	10,00	10,14

5) Соединения *кальция* постоянно содержатся в почве и природных водах, а также в животных и растительных организмах. Растения извлекают из почвы большие количества кальция, например (в *кг* Ca на тонну):

	Зерно	Солома		Плод	Ботва
Озимая рожь	0,6	2,1	Картофель	0,2	6
Яровая пшеница	0,4	1,8	Сахарная свекла	0,4	1,2

Еще больше потребляют кальция табак, гречиха, клевер и др. От его недостатка страдает прежде всего корневая система растений. Однако истощение почв в отношении этого элемента наблюдается сравнительно редко.

6) Человеческий организм содержит 0,7—1,4 вес. % кальция. Около 99% его количества приходится на костную и зубную ткани (IX § 5 доп. 3), а остальная часть распределяется между различными органами и кровью.

* Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. М., «Металлургия», 1967. 186 с.

7) Средняя суточная потребность человека в кальции составляет около 1 *г*. У старых людей она больше, чем у молодых. Поступающее в организм количество этого элемента сильно зависит от рода пищи. Оно сравнительно мало при преимущественно растительной диэте, выше при мясной и особенно велико при молочной. Повышение содержания кальция в пище животных сопровождается лучшим ее усвоением и, по имеющимся наблюдениям, ведет к более быстрому росту и удлинению жизни.

8) На баланс кальция в организме заметно влияет состояние невесомости: оно стимулирует переход этого элемента из костей в кровь и затем потерю его с жидкими выделениями. Видимо, это придется учитывать при организации длительных космических полетов.

9) Как показали исследования физиологов, содержащийся в крови ион Ca^{++} играет важнейшую роль в возбуждении и регулировке работы сердца. Если вырезанное из тела сердце (например, лягушки) омывается близким к солевому составу крови раствором (9 *г* NaCl, 0,42 — KCl, 0,24 — $CaCl_2$, 0,2 — $NaHCO_3$ и 1 *г* глюкозы на литр воды), то такое изолированное сердце некоторое время продолжает работать и вне организма (рис. XII-51), непрерывно перекачивая омывающий его раствор.

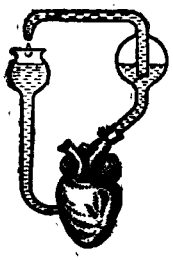


Рис. XII-51. Работа сердца вне организма.

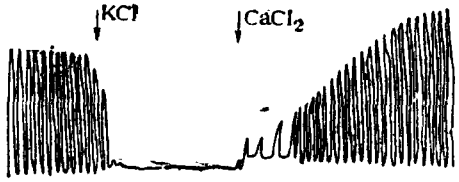


Рис. XII-52. Кривая пульсации изолированного сердца.

Изменение состава этого раствора тотчас сказывается на процессе: введение избытка K^+ вызывает ослабление или даже полную остановку сердечной деятельности, избытка Ca^{++}, наоборот, — ее резкое усиление. На рис. XII-52 показана полученная при одном из опытов кривая пульсации изолированного сердца лягушки. Левая часть рисунка отвечает работе сердца в соприкосновении с солевым раствором нормального состава. Введение раствора KCl (1 : 2000) вызывает полную его остановку. Напротив, при введении раствора $CaCl_2$ (1:5000) сердце оживает, а затем начинает пульсировать энергичнее, чем в случае раствора нормального состава.

Таким образом, ион Ca^{++} играет роль возбудителя сердечной деятельности, а роль иона K^+ противоположна. Их совместное присутствие в кровяной жидкости способствует поддержанию нормальной работы сердца, причем увеличением концентрации одного иона действие другого может быть полностью или отчасти парализовано. Подобные отношения при физиологических процессах носят название антагонизма (враждебности) ионов.

10) Присутствие в крови ионов Ca^{++} важно и еще в одном отношении: как показывает опыт, лишенная их кровь не свертывается на воздухе. Ионы кальция выполняют, следовательно, в животном организме важнейшую защитную роль, так как при их отсутствии организм погиб бы от малейшей царапины (вследствие истечения кровью). С другой стороны, запасаемую для переливаний кровь приходится от них освобождать (путем обработки подходящим ионитом). Интересно также отметить, что соотношение солей кровяной сыворотки (содержащей, в частности, около 0,1 *г/л* кальция) близко к их соотношению в морской воде, т. е. той среде, в которой, по-видимому, зародилась жизнь.

11) По приблизительной оценке содержание *стронция* в человеческом организме составляет 10^{-3}, а *бария* — 10^{-5} вес. %. Стронций концентрируется главным образом

в костях, частично замещая кальций. Избыток его против нормы вызывает ломкость костей. Интересно, что концентрация стронция в позвонках в 4 раза больше средней по скелету. Характер распределения бария в организме пока не выявлен, но отмечалось, что относительно велико его содержание в пигментной оболочке глаз.

12) Нормальное содержание *радия* в человеческом организме составляет около $1 \cdot 10^{-10}$ *г*, а максимально допустимое — $1 \cdot 10^{-7}$ *г*. Дальнейшее накопление этого элемента ведет к развитию болезней костей и крови.

13) Алюмотермическое получение свободных щелочноземельных металлов проводится при температурах около 1200 °С. Протекает оно несколько сложнее, чем то соответствует принципиальной схеме основного текста, так как образуются соединения Al_2O_3 с избытком исходного оксида. Например, в случае кальция реакция идет по уравнению: $6CaO + 2Al = Ca_3(AlO_3)_2 + 3Ca$. Может иметь место также частичное сплавление образующегося щелочноземельного металла с алюминием. Относительная стоимость Ca, Sr и Ba на мировом рынке составляет примерно 1 : 4 : 3.

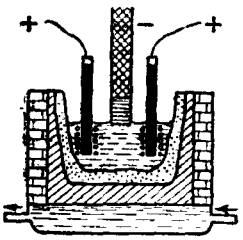


Рис. XII-53. Схема электролизера для получения кальция.

14) Электролизер для получения металлического кальция (рис. XII-53) представляет собой печь с внутренней графитовой обкладкой, охлаждаемой снизу проточной водой. В печь загружается безводный $CaCl_2$, а электродами служат железный катод и графитовые аноды. Процесс ведут при напряжении 20—30 *в*, силе тока до 10 тыс. *а* и возможно низкой температуре (около 800 °С). Благодаря последнему обстоятельству графитовая обкладка печи остается все время покрытой защитным слоем твердой соли. Так как кальций хорошо осаждается лишь при достаточно большой плотности тока на катоде (порядка 100 *а/см*^{2}), последний по мере хода электролиза постепенно поднимают кверху, с тем чтобы погруженным в расплав оставался лишь его конец. Таким образом, фактически катодом является сам металлический кальций (который изолируется от воздуха застывшей солевой коркой). Очистка его проводится обычно путем перегонки в вакууме или в атмосфере аргона.

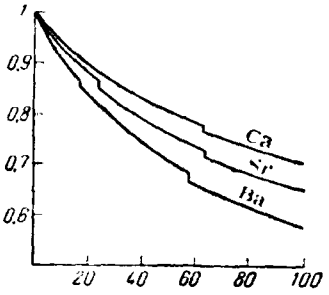


Рис. XII-54. Относительное изменение объема под давлением (тыс. *атм*).

15) Под обычным давлением для кальция ниже 464 °С устойчива структура куба с центрированными гранями, а выше этой температуры — центрированного куба. Отмечалось также, что при наличии загрязнений может промежуточно возникать структура гексагональной плотной упаковки. У стронция (99,5%-ной чистоты) установлено существование всех трех упаковок: плотной кубической (до 213 °С), плотной гексагональной (до 602 °С) и центрированного куба. Барий кристаллизуется по типу центрированного куба. Кривые сжимаемости щелочноземельных металлов (рис. XII-54) указывают, как будто, на наличие у них фазовых превращений (в зоне 20 тыс. *ат* — у Sr и Ba, а в зоне 60 тыс. *ат* — у всех трех), природа которых пока не ясна. Имеющие при обычных условиях одинаковый тип кристаллических решеток Ca и Sr способны образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов, тогда как в системах Ca—Ba и Sr—Ba появляются области расслаивания. Твердость бария по десятичной шкале (§ 2 доп. 75) равна 2,0.

16) Теплоты плавления и испарения щелочноземельных металлов равны соответственно: 2,1 и 36 (Ca); 2,2 и 33 (Sr); 1,8 и 36 *ккал/г-атом* (Ba). Теплоты сублимации при 25 °С оцениваются в 42 для Ca и Ba или в 39 *ккал/г-атом* для Sr и Ra.

17) Как видно из рис. XII-55, относительное электросопротивление Ca, Sr и Ba при высоких давлениях изменяется различно. Максимум кривой стронция лежит около 37 тыс. *ат*, а излом на кривой бария — около 58 тыс. *ат* (второй такой излом наблюдается около 146 тыс. *ат*). Электросопротивление кальция плавно растет вплоть до

плоского максимума (когда оно примерно в 55 раз больше, чем под обычным давлением) около 370 тыс. *ат*, после чего начинает уменьшаться. Чем вызван своеобразный характер всех этих кривых — пока не ясно. В общем, рассматриваемые элементы ведут себя аномально, так как электросопротивление твердых тел (особенно — типичных металлов) с повышением давления обычно уменьшается.

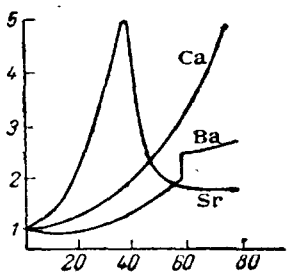


Рис. XII-55. Влияние давления (тыс. *ат*) на относительное электросопротивление.

18) Покрывающая на воздухе серебристую поверхность кальция голубовато-серая пленка довольно хорошо (но все же не полностью) защищает металл от дальнейшего окисления. Первичная реакция его взаимодействия с водяным паром (при 200—300 °С) отвечает уравнению $2Ca + H_2O = CaO + CaH_2$, а вторичные реакции по уравнениям $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$ и $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ начинают идти лишь после завершения первичной. Взаимодействие кальция с метаном выше 800 °С ведет к образованию CaC_2 и CaH_2.

19) Нормальные потенциалы (*в*) щелочноземельных металлов сопоставлены ниже (для сравнения включены также Be и Mg):

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Кислая среда	−1,85	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Щелочная среда	−2,62	−2,69	−3,03	−2,99	−2,97	

Как видно из приведенных данных, по мере усиления металлического характера элемента значения потенциалов в разных средах последовательно сближаются. Энергии гидратации ионов $Э^{2+}$ равны (*ккал/г-ион*): 386 (Ca), 353 (Sr), 320 (Ba).

20) Интересным производным ионильного бария является его дипиридильный комплекс $Ba(Dipy)_4$. Он неустойчив по отношению к воздуху и воде, а с иодом в тетрагидрофуране реагирует, образуя $[Ba(Dipy)_4]I_2$.

21) Из рассмотрения данных рис. XII-48 вытекает интересная особенность хода теплот образования соединений по ряду Ca—Sr—Ba: они несколько уменьшаются при относительно малых радиусах анионов (например, O^{2-}) и увеличиваются при больших (например, I^-). Так как радиусы катионов в том же ряду возрастают, это обусловлено, по-видимому, объемными соотношениями.

22) *Гидриды* щелочноземельных металлов представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Температура, при которой начинается присоединение водорода к металлу, по ряду Ca—Sr—Ba несколько понижается (составляя соответственно 250, 200 и 150 °С). Теплоты образования гидридов равны (*ккал/моль*): 44,5 (CaH_2), 43,0 (SrH_2), 45,4 (BaH_2). При изучении систем $LiH—ЭH_2$ было обнаружено существование соединений $LiЭH_3$.

23) Термическая диссоциация гидридов $ЭH_2$ начинает становиться заметной около 600 °С, причем по ряду Ca—Sr—Ba она несколько усиливается. В атмосфере водорода CaH_2 плавится при 816 °С без разложения (его давление диссоциации при этой температуре составляет 32 *мм рт. ст.*). Расплавленный CaH_2 способен растворять металлический кальций.

24) В отсутствие влаги гидриды щелочноземельных металлов устойчивы на воздухе и при обычной температуре не взаимодействуют даже с такими сильными окислителями, как иод, бром и хлор. При нагревании их химическая активность резко усиливается и они начинают энергично реагировать с очень многими веществами. Это может быть использовано, в частности, для выделения ряда металлов (Ti, W, Nb и др.) из их окислов (по схеме, например: $2CaH_2 + ЭO_2 = 2CaO + 2H_2 + Э$). Реакция гидрида кальция с окисью алюминия идет около 750 °С по схемам $3CaH_2 + Al_2O_3 = 3CaO + 2Al + 3H_2$ и затем $CaH_2 + 2Al = CaAl_2 + H_2$. С азотом при 600 °С кальций-дигидрид реагирует по схеме: $3CaH_2 + N_2 = Ca_3N_2 + 3H_2$ (причем аммиак не образуется даже в виде следов). Его взаимодействием с двуокисью углерода может быть получен формиат кальция [$CaH_2 + 2CO_2 = Ca(HCOO)_2$], а с парами BCl_3 — бораи ($3CaH_2 +$

$+ 2BCl_3 = 3CaCl_2 + B_2H_6$). При поджигании на воздухе гидриды щелочноземельных металлов загораются и медленно (из-за образования на поверхности защитной пленки) сгорают по схеме $ЭH_2 + O_2 = ЭO + H_2O$. Смеси их с твердыми окислителями (например, $KClO_3$) при нагревании взрываются.

25) Гидриды $ЭH_2$ не растворяются (без разложения) ни в одном из обычных растворителей. С водой (даже ее следами) они энергично реагируют по схеме $ЭH_2 + 2H_2O = Э(OH)_2 + 2H_2$, или в ионах: $2H^-$ (из гидрида) $+ 2H^+$ (из воды) $= 2H_2$. Реакция эта может служить удобным методом получения водорода, так как для своего проведения требует кроме CaH_2 (1 *кг* которого дает приблизительно 1 $м^3$ H_2) только воду. Она сопровождается настолько значительным выделением тепла, что смоченный небольшим количеством воды CaH_2 самовоспламеняется на воздухе. Еще энергичнее протекает взаимодействие гидридов $ЭH_2$ с разбавленными кислотами. Напротив, со спиртами они реагируют спокойнее, чем с водой.

Гидрид кальция используется в качестве эффективного осушителя жидкостей и газов. Он успешно применяется также для количественного определения содержания воды в органических жидкостях, кристаллогидратах и т. д.

26) В отличие от CaH_2 гидриды Sr и Ba способны при 0 °C продолжать сорбировать водород приблизительно до состава $ЭH_4$. Возможно, что это связано с образованием нестойких ионов H_2^- (IV § 1 доп. 18). Сорбированный водород вновь выделяется при нагревании или откачке.

27) Родственные гидридам бораниаты щелочноземельных металлов были рассмотрены ранее (XI § 1 доп. 103). Из их алланатов описан $Ca(AlH_4)_2$, получаемый взаимодействием раствора $AlCl_3$ в тетрагидрофуране с избытком CaH_2. Он представляет собой бесцветное твердое вещество, по свойствам похожее на алланаты щелочных металлов (XI § 2 доп. 79).

28) Нитриды щелочноземельных металлов состава $Э_3N_2$ представляют собой бесцветные тугоплавкие вещества (Ca_3N_2 плавится при 1195, а Ba_3N_2 — при 1000 °C). Теплоты их образования из элементов составляют 105 (Ca), 93 (Sr) и 87 (Ba) *ккал/моль*. Очень медленное взаимодействие металлов с азотом имеет, по-видимому, место даже при обычных температурах, причем по ряду Ca—Sr—Ba оно облегчается. Нагревание сильно ускоряет реакцию, и быстро она идет соответственно при 450 (Ca), 350 (Sr) и 200 °C (Ba). Интересно, что переход кальция при 464 °C в другую аллотропическую форму (доп. 15) вызывает резкое замедление этой реакции, а при дальнейшем повышении температуры скорость ее вновь возрастает. Подобно аналогичным производным Be и Mg (§ 1 доп. 67), нитриды щелочноземельных металлов относятся к соединениям ионного типа. Водой они энергично разлагаются: $Э_3N_2 + 6H_2O = 3Э(OH)_2 + 2NH_3$.

29) Термическое разложение Sr_3N_2 и Ba_3N_2 в вакууме при 500 °C идет по схеме $4Э_3N_2 = N_2 + 3Э_4N_2$. Образующиеся субнитриды представляют собой черные порошки, реагирующие с водой по схеме: $Э_4N_2 + 8H_2O = 4Э(OH)_2 + 2NH_3 + H_2$.

30) С другой стороны, выдерживание Ba_3N_2 при 500 °C под давлением азота в 250 *атм* приводит к образованию пернитрида бария: $Ba_3N_2 + 2N_2 = 3BaN_2$. Были описаны также коричневые пернитриды щелочноземельных металлов состава $Э_3N_4$, которые могут быть получены нагреванием в вакууме соответствующих амидов $Э(NH_2)_2$. При взаимодействии с разбавленными кислотами эти пернитриды наряду с двумя молекулами аммиака отщепляют и молекулу свободного азота. Аналогичное отщепление происходит и при нагревании черного Ba_3N_4 выше 250 °C (в атмосфере азота). На воздухе он неустойчив уже при обычных условиях.

31) Интересны комплексные аммиакаты Ca, Sr и Ba состава $Э(NH_3)_6$, образующиеся при взаимодействии этих металлов с жидким или газообразным аммиаком на холоду. Они представляют собой твердые вещества с металлическим блеском, по виду напоминающие золото или медь и отличающиеся высокой электропроводностью. Последнее обстоятельство позволяет трактовать их как соли, содержащие комплексный катион $[Э(NH_3)_6]^{++}$ или $[Э(NH_3)_6]^+$, и в качестве анионов — поляроны (IX § 1 доп. 27).

На воздухе эти комплексные соединения самовоспламеняются, а при хранении без доступа воздуха переходят в соответствующие амидные производные типа $Э(NH_2)_2$. По ряду Ca—Sr—Ba устойчивость комплексных аммиакатов несколько понижается, как это видно из приводимых ниже температур (°C), при которых давление NH_3 достигает 50 *мм рт. ст.* Для сравнения приведены аналогичные данные по аммиакатам $[Э(NH_3)_6]I_2$:

$[Ca(NH_3)_6]$	$[Sr(NH_3)_6]$	$[Ba(NH_3)_6]$	$[Ca(NH_3)_6]I_2$	$[Sr(NH_3)_6]I_2$	$[Ba(NH_3)_6]I_2$
12	4	−3	96	62	20

По другим данным, состав рассматриваемых комплексных аммиакатов не строго соответствует формуле $[Э(NH_3)_6]$, а переменен в зависимости от температуры.

32) При нагревании аммиакаты щелочноземельных металлов легко разлагаются по схеме $Э(NH_3)_6 = Э(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2$. В жидком аммиаке амиды $Э(NH_2)_2$ почти нерастворимы [несколько лучше других растворяется $Ba(NH_2)_2$]. Нагревание до 400 °C и выше ведет к их последовательному разложению по схемам $Э(NH_2)_2 = NH_3 + ЭNH$ и затем $3ЭNH = NH_3 + Э_3N_2$. Желтые имиды щелочноземельных металлов могут быть получены также нагреванием нитридов в атмосфере водорода ($Э_3N_2 + 2H_2 = ЭH_2 + 2ЭNH$), но взаимодействие металла с аммиаком при высокой температуре приводит к образованию гидрида и нитрида ($6Э + 2NH_3 = 3ЭH_2 + Э_3N_2$).

33) В качестве продукта замещения имидного водорода на калий могут рассматриваться производные щелочноземельных металлов типа $ЭNK \cdot 2NH_3$, которые осаждаются при взаимодействии растворов KNH_2 и соли щелочноземельного металла в жидком аммиаке. Водой эти аморфные осадки тотчас разлагаются.

34) Разбавленные растворы щелочноземельных металлов в жидком аммиаке имеют интенсивно синюю окраску. Действием на эти растворы окиси углерода могут быть выделены в виде белых или желтых порошков нелетучие карбонилы Ca, Sr и Ba состава $Э(CO)_2$. Они представляют собой, вероятно, соли с анионом $[C_2O_2]^{2-}$, имеющим электронную структуру $\left[:\ddot{O}—C{\equiv}C—\ddot{O}:\right]^{2-}$. На воздухе эти карбонилы постепенно разлагаются, но с водой первоначально образуют прозрачные желтые растворы. Нагревание под вакуумом вызывает их распад по схеме: $2Э(CO)_2 = ЭCO_2 + ЭO + 3C$. По другим данным, рассматриваемые карбонилы представляют собой не индивидуальные соединения, а смесь различных продуктов.

35) С окисью углерода при высоких температурах нитриды Ca и Sr (а также Mg) реагируют по схеме: $Э_3N_2 + 3CO = 3ЭO + N_2 + 3C$. Иначе идет реакция в случае бария: $Ba_3N_2 + 2CO = 2BaO + Ba(CN)_2$. Различие обусловлено значительно большей термической устойчивостью $Ba(CN)_2$ по сравнению с цианидами Sr, Ca и Mg.

36) По схемам $Э_3N_2 + ЭГ_2 = 2ЭNЭГ$ или $ЭГ_2 + 3Э + N_2 = 2ЭNЭГ$ были при нагревании получены нитридгалиды ЭNЭГ (где Э — Sr или Ba, а Г — Cl, Br, I). Они представляют собой желтовато-серые твердые вещества, термически устойчивые (например, BaNBaCl плавится при 965 °C без разложения), но разлагаемые водой с выделением аммиака. Был получен и красный CaNCaCl.

37) Смешанными нитридными производными являются также боронитриды состава $Э_3B_2N_4$, полученные для кальция и бария. Вероятно, они содержат в своем составе ионы $[BN_2]^{3-}$ со строением $\left[:\ddot{N}{=}B{=}\ddot{N}:\right]^{3-}$. Водой эти боронитриды разлагаются по схеме $Э_3(BN_2)_2 + 12H_2O = 3Э(OH)_2 + 2B(OH)_3 + 4NH_3$.

38) Из фосфидов щелочноземельных металлов известны Ca_3P_2, CaP, Sr_3P_2, Ba_3P_2, BaP_3 и BaP_2. Все они могут быть получены синтезом из элементов. Лучше других изучен Ca_3P_2 представляет собой кристаллический буро-красный порошок и легко разлагается водой [на $Ca(OH)_2$ и PH_3].

39) Образующиеся при накаливании смеси металла (или его окисла) с углем карбиды ($ЭC_2$) кальция и его аналогов водой разлагаются с выделением ацетилена. Особенно энергично идет реакция в случае BaC_2, который при контакте с водой воспламеняется. Структура CaC_2 (т. пл. 2140 °C) показана на рис. X-5. Теплоты образования из элементов карбидов кальция и бария составляют 14 и 12 *ккал/моль*.

При их нагревании в атмосфере азота образуются соответственно $CaCN_2$ и $Ba(CN)_2$ (ср. доп. 35). В виде двойного соединения с аммиаком известен гидроацетилид бария — $Ba(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$, представляющий собой белое кристаллическое вещество.

40) Для щелочноземельных металлов известны силициды различных составов, преимущественно ЭSi и $ЭSi_2$. Имеющиеся данные по теплотам их образования из элементов сопоставлены ниже (*ккал/моль*): 85 (CaSi), 113 (SrSi), 182 (BaSi), (162) $CaSi_2$, (147) $SrSi_2$. Интересен разный ход этих данных по ряду Ca—Sr—Ba (для бария известен $BaSi_3$, но $BaSi_2$, по-видимому, не существует). Разбавленными кислотами силициды щелочноземельных металлов легко разлагаются (обычно на $Э(OH)_2$, силаны и продукты их дальнейшего разложения). Исходя из $CaSi_2$ (т. пл. 1020 °C), может быть получен силоксен (X § 4 доп. 106).

Следует отметить, что в индивидуальной природе некоторых описанных силицидов нет уверенности. Так, для Ca_2Si указывались теплота образования из элементов 50 *ккал/моль* и т. пл. 920 °C, тогда как в действительности такой силицид, по-видимому, не существует. Сплав кальция с кремнием приблизительного состава $CaSi_2$ используется в качестве раскислителя и дегазатора при выплавке стали.

41) Для получаемых синтезом из элементов черных боридов щелочноземельных металлов характерен состав $ЭB_6$. Кристаллы их имеют структуру типа CsCl, причем анионом является октаэдрическая группировка B_6^{2-}. Они плавятся около 2250 °C и хорошо проводят электрический ток. Бориды эти обладают высокой химической стойкостью по отношению к обычным кислотам (кроме HNO_3) и растворам щелочей, но легко разлагаются расплавленными щелочами.

42) Изменение свойств *окисей* и *гидроокисей* довольно закономерно не только для самих щелочноземельных металлов, но и по всему ряду Be—Ba. Обусловлено это последовательным увеличением радиусов ионов $Э^{2+}$ при сохранении ими одинаковой электронной структуры (инертного газа):

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Радиус иона, Å	0.34	0.78	1.06	1.27	1.43
Теплота образования ЭО, *ккал/моль*	143	144	152	141	133
Плотность кристаллов ЭО, *г/см*^{3}	3.0	3.6	3.4	4.7	5.7
Энергия кристаллической решетки ЭО, *ккал/моль*	1097	942	853	806	766
Твердость ЭО (алмаз-10)	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
Температура плавления ЭО, °C	2470	2850	2614	2420	1920
Теплота гидратации ЭО, *ккал/моль*	5.4	8.9	15.8	20.0	24.5
Растворимость $Э(OH)_2$ при 20 °C, *моль/л*	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Константа диссоциации ионов $ЭOH^+$	$3 \cdot 10^{-8}$	0.003	0.04	0.15	0.20

В связи с большой теплотой гидратации BaO эта окись применяется для связывания воды при получении абсолютного (т. е. безводного) спирта. Содержащие 0,1% избыточного бария ее кристаллы имеют красный цвет (ср. § 2 доп. 73).

43) Заметное испарение окислов щелочноземельных металлов наступает лишь при очень высоких температурах (для CaO т. кип. оценивается в 2850 °C). По ряду Ca—Sr—Ba летучесть окислов возрастает, причем испарение сопровождается диссоциацией молекул на атомы. Для энергий такой диссоциации даются значения (*ккал/моль*): 100 (CaO), 97 (SrO), 133 (BaO).

Лучше других изучена молекула BaO, ядерное расстояние в которой равно 1,94 Å (против 2,76 Å в кристалле). Она обладает дипольным моментом 8,0 (что соответствует эффективным зарядам атомов бария и кислорода $\pm 0{,}86$, а не ± 2, как то вытекало бы из чисто ионной структуры). У молекулы SrO в парах $\mu = 8{,}9$.

44) Из растворов гидроокиси $Э(OH)_2$ выделяются обычно в виде $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$. В то время как растворение самих гидроокисей [а также моногидрата $Ca(OH)_2$] протекает с выделением тепла, растворение октогидратов сопровождается его поглощением (*ккал/моль*):

$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
+2,8	+11,6	+12,3	−14,6	−15,2

При изменении температуры (°С) растворимость $Ca(OH)_2$, с одной стороны, и октогидратов гидроокисей Sr и Ba — с другой, меняется прямо противоположно (*г* на 100 *г* H_2O):

	0	20	50	100 °С
$Ca(OH)_2$	0,173	0,166	0,13	0,08
$Sr(OH)_2$	0,4	0,8	2,5	21,8
$Ba(OH)_2$	1,7	4,3	13,1	101,5 (80 °С)

Ввиду значительного увеличения при нагревании растворимости гидроокисей Sr и Ba, они могут быть легко перекристаллизованы. Прочность связи воды в кристаллогидратах, равно как и в самих гидроокисях, при переходе от Ca к Ba увеличивается. Последнее видно из приведенных на рис. XII-56 кривых обезвоживания. Гидроокись бария плавится при 408 °С без разложения. Гидроокись радия растворима еще значительно лучше, чем $Ba(OH)_2$.

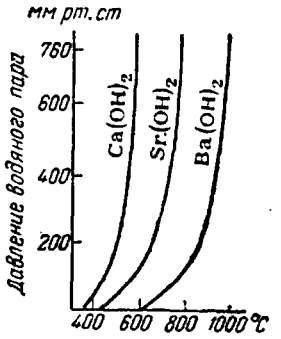


Рис. XII-56. Кривые обезвоживания гидроокисей.

45) При содержании 3—5 молекул H_2O на молекулу CaO получаемое из тонко размолотой негашеной извести тесто быстро твердеет за счет кристаллизации образующейся гидроокиси кальция. Подобное схватывание извести в процессе ее гашения находит использование при некоторых строительных работах.

46) Если при гашении извести заменить воду раствором NaOH, то получается так называемая *натрониая известь*. Практически при ее выработке к концентрированному раствору едкого натра добавляют измельченную CaO (в весовом соотношении 2 : 1 к NaOH). После перемешивания образующейся массы ее выпаривают досуха в железных сосудах, слабо прокаливают и затем измельчают. Натрониая известь представляет собой тесную смесь $Ca(OH)_2$ с NaOH и широко применяется в лабораториях для поглощения углекислого газа.

47) Около 400 °С гидроокись кальция реагирует с окисью углерода по уравнению: $Ca(OH)_2 + CO = CaCO_3 + H_2$. Реакция эта имеет прямое отношение к рассмотренному ранее взаимодействию CO с водяным паром (X § 1 доп. 63).

48) Образование перекиси бария по реакции $2BaO + O_2 = 2BaO_2$ сильно ускоряется следами водяного пара. Получение аналогичным путем SrO_2 (теплота реакции 24 *ккал/моль*) удается только под давлением кислорода и 125 *атм*, а CaO_2 (теплота реакции 12 *ккал/моль*) вообще не удается. Общим методом получения перекисей EO_2 является взаимодействие соответствующих гидроокисей и перекиси водорода. При этом образуются кристаллогидраты $EO_2 \cdot 8H_2O$, обезвоживанием которых (при 130 °С) и могут быть получены свободные перекиси. Их термический распад (на воздухе) наступает при 380 (Ca), 480 (Sr), 790 °С (Ba). Растворимость BaO_2 равна лишь 0,1 *г* на 100 *г* H_2O, а обе другие перекиси растворимы еще менее. Для всех трех перекисей известны также нестойкие продукты присоединения составов $2CaO_2 \cdot H_2O_2$, $EO_2 \cdot H_2O_2$ (где Э — Sr, Ba), $EO_2 \cdot 2H_2O_2$ (где Э — Ca, Sr, Ba).

49) На образовании и последующем разложении перекиси бария был основан оставленный ныне, но интересный по идее метод получения кислорода из воздуха. Такое получение обычно велось при постоянной температуре — около 700 °С. Под давлением 3 *атм* происходило присоединение к BaO кислорода, а при последующей откачке системы кислород отщеплялся.

50) Перекись бария кристаллизуется по типу CaC_2 (рис. X-5) с ядерным расстоянием $d(OO) = 1{,}49$ Å. Давление кислорода в 1 *атм* достигается над BaO_2 при 840 °С. Она находит разнообразное пиротехническое использование, вводится в состав ряда катализаторов (как промотор) и т. д.

51) Будучи по отношению ко многим веществам сильным окислителем, BaO_2 (подобно перекиси водорода) с некоторыми другими реагирует как восстановитель.

Именно такой характер имеет ее взаимодействие с солями многих тяжелых металлов. Например, с хлорной ртутью реакция идет по уравнению: $HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2$.

52) Растворимость важнейших солей (а также гидроокисей) Ca, Sr и Ba при обычных условиях сопоставлена на рис. XII-57, из которого видно, что для отдельных анионов по ряду Ca—Sr—Ba она изменяется различно. Это обстоятельство важно для аналитической химии, так как на нем основаны некоторые методы отделения рассматриваемых катионов друг от друга. В частности, резкое различие растворимости *хромовокислых* солей дает возможность отделять Ba от Sr и Ca. Крайне малой растворимостью *щавелевокислого* кальция пользуются для открытия следов этого элемента (например, в обычной питьевой воде).

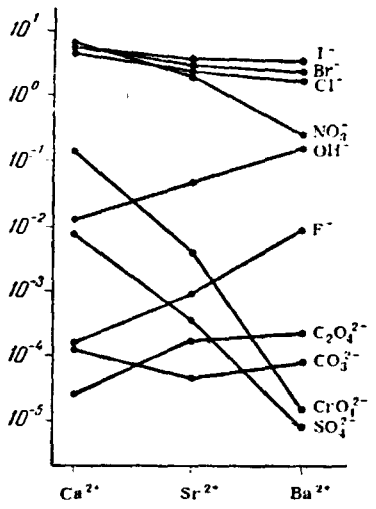


Рис. XII-57. Растворимость солей Ca, Sr и Ba (*моль/л* H_2O).

53) Очень малые количества растворимых соединений *бария* стимулируют деятельность костного мозга, но в больших количествах они сильно ядовиты. Следствием острого отравления обычно являются слабость, желудочно-кишечные заболевания и мозговые расстройства. Средством первой помощи служит прием внутрь 10%-ного раствора Na_2SO_4 или $MgSO_4$ (по столовой ложке каждые 5 *мин*). При хронических отравлениях малыми дозами соединений бария наблюдаются слабость, одышка, воспаление слизистых оболочек, расстройства сердечной деятельности и выпадение волос. Интересно, что плотоядные животные более подвержены отравлению соединениями бария, чем травоядные (например, смертельная доза для кошки в 10 раз меньше, чем для кролика). Токсическое действие *стронция*, по-видимому, таково же, как и бария, но выражено несравненно слабее.

54) Соли *радия*, в общем, похожи на соответствующие соли бария, но более или менее медленно разлагаются при хранении под действием собственного радиоактивного излучения. Так, нитрат и хлорид желтеют через 2—3 месяца, а бромид — уже через сутки.

55) Некоторые свойства галидов $ЭГ_2$ сопоставлены ниже:

	CaF_2	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaI_2	SrF_2	$SrCl_2$	$SrBr_2$	SrI_2	BaF_2	$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaI_2
Теплота образования, *ккал/моль*	290	191	164	128	289	198	171	134	286	205	181	145
Энергия кристаллической решетки, *ккал/моль*	617	525	508	487	580	504	489	467	547	468	463	440
Температура плавления, °C	1423	782	760	784	1473	872	643	515	1353	962	853	740
Температура кипения, °C	2500	2000	1800		2460	2030			2260	1830		
d(ЭГ) в парах, Å	2,10	2,51	2,67	2,88	2,20	2,67	2,82	3,03	2,32	2,82	2,99	3,20

Для $RaCl_2$ и $RaBr_2$ даются температуры плавления соответственно 900 и 728 °C.

56) По данным магнитного исследования молекул ГЭГ, одни из них — $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $SrBr_2$, SrI_2 — имеют линейную структуру, а другие — CaF_2, SrF_2, $SrCl_2$, $BaГ_2$ — угловую. Такое различие обусловлено, по-видимому, разной степенью поляризации их центральных атомов (см. XIII § 3 доп. 24).

57) При получении путем обменного разложения фториды (особенно CaF_2) выделяются в виде очень объемистых слизистых осадков, довольно легко образующих коллоидные растворы. Из раствора CaF_2 в плавиковой кислоте может быть выделен кристаллогидрат бифторида кальция — $Ca(HF_2)_2 \cdot 6H_2O$. Для электролитической диссоциации иона CaF^+ дается значение $K = 2 \cdot 10^{-1}$.

Практическое применение находит главным образом природный CaF_2, который широко используется в керамической промышленности, служит исходным материалом для получения HF и т. д. Его ежегодная мировая добыча превышает 100 тыс. *т*.

58) Сравнительно небольшая по объему, но важная область использования флюорита связана с применением его при изготовлении некоторых оптических приборов. Пригодные для этой цели достаточно большие и лишенные внутренних пороков прозрачные кристаллы встречаются весьма редко. Богатое месторождение подобного «оптического» флюорита имеется в Таджикистане. Масса отдельных кристаллов из этого месторождения иногда достигает 20 *кг*.

Особая ценность флюорита для оптики обусловлена его исключительной прозрачностью по отношению и к ультрафиолетовым, и к инфракрасным лучам. Как видно из рис. XII-58 и XII-59, флюорит в этом отношении далеко превосходит и обычное,

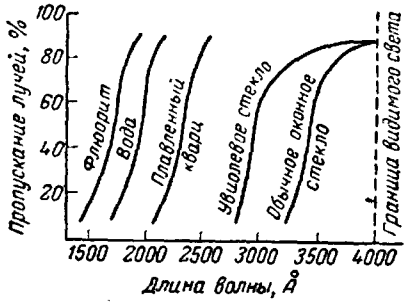


Рис. XII-58. Прозрачность в ультрафиолетовой области.

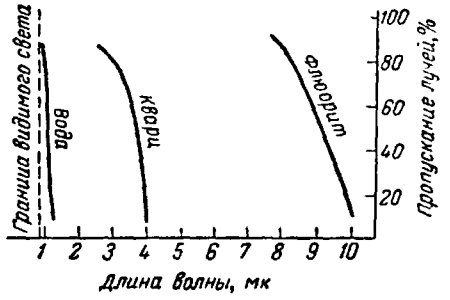


Рис. XII-59. Прозрачность в инфракрасной области.

и кварцевое стекло. Монокристаллы оптического флюорита могут быть выращены искусственно. От естественных они выгодно отличаются тем, что при нагревании не растрескиваются.

59) Было показано, что при очень высоких температурах галиды $ЭГ_2$ (где Г — F, Cl) частично диссоциируют по схеме $ЭГ_2 \rightleftarrows ЭГ + Г$ с образованием устойчивых в газовой фазе производных одиовалентных щелочноземельных металлов (ср. § 1 доп. 73). Дальнейшая диссоциация галидов ЭГ на атомы требует затраты около 130 (F) или 100 (Cl) *ккал/моль*.

60) Расплавленные галиды $ЭГ_2$ способны растворить значительные количества свободных щелочноземельных металлов (например, $BaCl_2$ до 30% Ba). В системах $CaГ_2$—Ca было установлено наличие эвтектик со следующим содержанием кальция (мол. %): 8 (Cl), 14 (Br), 19 (I).

Природа образующихся таким путем растворов не ясна. Ранее принималось, что они содержат ионы одиовалентных щелочноземельных металлов, образующиеся по схеме: $Э^{2+} + Э = 2Э^{+}$ (или $Э^{2+} + Э = Э_2^{2+}$). Однако такая трактовка как будто не подтверждается. Вместе с тем при электролизе расплава $BaCl_2$ на катоде, по-видимому, образуется BaCl, из-за чего этим методом и не удается получать металлический барий (в отличие от Ca и Sr). По растворам металлов в их расплавленных галидах имеется обзорная статья *.

61) При изучении электропроводности расплавленных хлоридов Be, Mg и щелочноземельных металлов было установлено, что их молекулярно-ионный состав очень различен. Так, степени диссоциации по суммарной схеме $ЭCl_2 \rightleftarrows Э^{2+} + 2Cl^{-}$ составляют (%):

$BeCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
0,009	14,6	43,3	60,5	80,2

* Укше Е. А., Букун Н. Г., Успехи химии, 1961, № 2, 243.

Данные эти относятся к расплавам при температурах плавления соответствующих солей. Они показывают, что считать солевые расплавы состоящими только из ионов вряд ли можно даже в первом приближении (ср. V § 8 доп. 16).

62) Из растворов хлориды, бромиды и иодиды щелочноземельных металлов обычно выделяются с шестью (Ca, Sr) или двумя (Ba) молекулами H_2O. Многие из них расплываются на воздухе и хорошо растворяются в спирте. Оба последних свойства усиливаются по рядам Ba—Sr—Ca и Cl—Br—I. Для кристаллогидратов $ЭГ_2 \cdot 6H_2O$ (где Э — Ca, Sr, а Г — Cl, Br) рентгеноструктурным анализом установлено строение $[Э(OH_2)_6]Г_2$. Безводные соли могут быть получены путем медленного нагревания кристаллогидратов до довольно высоких температур (в случае $CaCl_2$ — выше 260 °C). При быстром нагревании происходит частичное отщепление свободной галоидоводородной кислоты. Хлористый кальций легко образует пересыщенные растворы.

63) Безводный $CaCl_2$ ввиду его гигроскопичности часто используется в качестве осушающего средства, его кристаллогидрат — для приготовления со снегом холодильных смесей, а раствор — для поливки дорог с целью их обеспыливания. Последнее основано опять-таки на гигроскопичности $CaCl_2$, благодаря чему полотая дорога долгое время остается влажной. Весьма разнообразны медицинские применения растворов хлористого кальция (внутрь и внутривенно). Хлористый барий употребляется для борьбы с вредителями сельского хозяйства и как важный реактив (на ион SO_4'') в химических лабораториях.

64) Растворы $CaCl_2$ иногда используются в качестве жидкостей, служащих для равномерного поддержания высоких или низких температур. Их точки кипения и замерзания в зависимости от концентраций сопоставлены ниже:

г $CaCl_2$ на 100 г воды	25,0	41,5	69,0	101	137,5	178	222	268	292
Температура кипения, °C	105	110	120	130	140	150	160	170	175
г $CaCl_2$ на 100 г раствора	5	10		15	20	25	30		32,5
Температура замерзания, °C	−2,4	−5,9		−11,0	−16,6	−29,9	−48,0		−51,0

65) Обработка галидов $ЭГ_2$ водяным паром вызывает их высокотемпературный гидролиз. Наинизшая температура, при которой он становится заметным, составляет (°C):

$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
425	640	970	348	443	640

Таким образом, устойчивость галидов к воздействию водяного пара по ряду Ca—Sr—Ba сильно повышается.

66) Сплавлением галидов и гидридов щелочноземельных металлов (при 900 °C в атмосфере водорода) могут быть получены их гидрогалиды ЭНГ (где Г — Cl, Br, I). Они представляют собой похожие по внешнему виду на слюду бесцветные кристаллы (из-за сетки тонких трещин кажущиеся в толстых слоях темноокрашенными). При 660—860 °C (например, CaHCl при 700 °C) эти кристаллы плавятся без разложения, но с водой они бурно реагируют, а на воздухе быстро превращаются в белые расплывающиеся порошки.

67) Из подобных галидам солей щелочноземельных металлов следует отметить их азиды $Э(N_3)_2$ и роданиды $Э(NCS)_2 \cdot 3H_2O$. Азиды гораздо менее взрывоопасны, чем $Pb(N_3)_2$ (IX § 1). Для них были рассчитаны следующие значения энергий кристаллических решеток (*ккал/моль*): 517 (Ca), 494 (Sr), 469 (Ba), 516 (Pb). Роданиды при нагревании легко обезвоживаются. Они хорошо растворимы не только в воде, но и в некоторых органических растворителях (спирте, ацетоне и др.). Соли бария могут быть использованы для получения при их помощи азидов и роданидов ряда других металлов (обменным разложением с их сульфатами).

68) Нитраты кальция и стронция кристаллизуются обычно с $4H_2O$. При нагревании до 100 °C они легко обезвоживаются. В токе азота безводные нитраты термически устойчивы до 455 (Ca), 480 (Sr), 495 °C (Ba). Расплав $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ имеет pH = 5,15 (при 75 °C). Особенностью нитрата бария является медленность растворе-

ния его кристаллов. При переходе от $Ba(NO_3)_2$ к $Ra(NO_3)_2$ растворимость несколько возрастает (соответственно 9 и 14 *г* на 100 *г* H_2O при обычных условиях). Константы диссоциации ионов $ЭNO_3^+$ равны 0,31 (Ca), 0,54 (Sr) и 0,94 (Ba).

Некоторую склонность к комплексообразованию проявляет только нитрат бария, для которого известен нестойкий комплекс $K_2[Ba(NO_3)_4]$. Нитрат кальция хорошо растворим в некоторых органических растворителях (спиртах, ацетоне, метилацетате), нитрат стронция растворим в них очень мало, а нитрат бария практически нерастворим.

69) Для точек плавления нитратов даются значения около 600 °C, но примерно при таких же температурах начинается их термическое разложение. Сначала они переходят в соответствующие нитриты и лишь при более сильном накаливании наступает разложение на ЭО и окислы азота. Полный распад осуществляется только при довольно высоких температурах. По ряду Ca—Sr—Ba термическая устойчивость нитратов несколько возрастает.

70) Дающие при сгорании ярко окрашенное пламя того или иного цвета пиротехнические составы находят широкое применение для устройства фейерверков и сигнализационных целей. Ниже приводится примерный состав некоторых «огней»:

красный . . . . . 4 вес. ч. $KClO_3$+11 вес. ч. S+2 вес. ч. угля+33 вес. ч. $Sr(NO_3)_2$
желтый . . . . . 6 вес. ч. $KClO_3$+3,2 вес. ч. S+3 вес. ч. Na_2CO_3
зеленый . . . . . 9 вес. ч. $KClO_3$+10 вес. ч. S+31 вес. ч. $Ba(NO_3)_2$
синий . . . . . 15 вес. ч. $KClO_3$+2,5 вес. ч. S+2 вес. ч. $KAl(SO_4)_2$+2 вес. ч. $(CuOH)_2CO_3$
фиолетовый . . . . . 15 вес. ч. $KClO_3$+4 вес. ч. S+3 вес. ч. $KAl(SO_4)_2$+3 вес. ч. K_2CO_3

Качество получаемого состава сильно зависит от степени сухости исходных веществ, а также тщательности их измельчения и смешивания.

71) Нитратам аналогичны по составу хлораты, броматы и иодаты щелочноземельных металлов. Растворимость их в воде уменьшается по рядам Ca—Sr—Ba и Cl—Br—I. Так, она составляет (*г* на 100 *г* H_2O при 25 °C) 195 для $Ca(ClO_3)_2$ и лишь 0,04 для $Ba(IO_3)_2$. Константа диссоциации иона $BaClO_3^+$ равна 0.20. Хлорат бария, выделяющийся из раствора в виде кристаллогидрата $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ (теряющего воду при 120 °C), находит использование в пиротехнике.

72) Перхлораты щелочноземельных металлов хорошо растворимы не только в воде, но и в некоторых органических жидкостях (VII § 2 доп. 65). Наиболее практически важен из них хлорнокислый барий, выделяющийся из раствора в виде кристаллогидрата $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. При его сушке в вакууме (100—140 °C) образуется пористая масса безводной соли, которая энергично притягивает влагу и может быть использована как осушитель. По своим достоинствам в этом отношении $Ba(ClO_4)_2$ приближается к ангидрону (§ 1 доп. 51). После использования он может быть регенерирован (но под обычным давлением полное обезвоживание достигается лишь длительным нагреванием до 260 °C). Термический распад $Ba(ClO_4)_2$ становится заметным только выше 400 °C. Насыщенный раствор этой соли кипит при 140 °C.

73) Для произведений растворимости фосфатов щелочноземельных металлов даются следующие значения:

$CaHPO_4$	$SrHPO_4$	$BaHPO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$	$Sr_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2$
$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-26}$	$4 \cdot 10^{-28}$	$3 \cdot 10^{-23}$

Температуры плавления $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$ равны соответственно 1670 и 1730 °C.

74) Малорастворимые оксалаты щелочноземельных металлов (рис. XII-57) выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. Наиболее важен из них $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$, который при 130 °C переходит в моногидрат, при 200 обезвоживается, а при 430 °C разлагается на $CaCO_3$ и CO. Для констант диссоциации молекул оксалатов в растворах даются значения $1 \cdot 10^{-3}$ (Ca), $3 \cdot 10^{-3}$ (Sr) и $5 \cdot 10^{-3}$ (Ba).

75) Ацетаты щелочноземельных металлов тоже выделяются в виде кристаллогидратов, но они хорошо растворимы в воде (в *г* на 100 *г* H_2O при 20 °C): 35 (Ca), 41 (Sr) и 72 (Ba). Для констант диссоциации ионов $ЭCH_3COO^+$ даются значения 0,17 (Ca), 0,36 (Sr) и 0,39 (Ba).

76) Если 1 вес. ч. насыщенного раствора $Ca(CH_3COO)_2$ быстро влить в сосуд, содержащий 17 вес. ч. этилового спирта, то вся жидкость тотчас же затвердевает. Получаемый подобным путем «сухой спирт» после поджигания медленно сгорает некоптящим пламенем. Такое топливо особенно удобно для туристов.

77) Взаимодействием гидроокисей с ацетилацетоном (X § 2 доп. 80) могут быть получены ацетилацетоиаты щелочноземельных металлов — $Э(C_5H_7O_2)_2$. В присутствии воды они выделяются с двумя ее молекулами, которые легко отщепляются при нагревании комплексов в вакууме. Эти ацетилацетонаты практически нерастворимы в воде и лишь очень малорастворимы в спирте.

78) Растворимость в воде сульфатов щелочноземельных металлов при обычных температурах приблизительно равна (*моль/л*): $8\cdot10^{-3}$ ($CaSO_4$), $5\cdot10^{-4}$ ($SrSO_4$), $1\cdot10^{-5}$ ($BaSO_4$), $6\cdot10^{-6}$ ($RaSO_4$). Степень диссоциации растворенных молекул невелика ($K = 5\cdot10^{-3}$ для $CaSO_4$).

Растворимость сульфатов в крепкой серной кислоте значительно выше, что обусловлено частично идущим комплексообразованием. Так, концентрированная H_2SO_4 растворяет до 10% $BaSO_4$. Соответствующие комплексные соединения типа $ЭSO_4\cdot H_2SO_4$ были получены и в свободном состоянии. Отвечающие комплексной кислоте $H_2[Э(SO_4)_2]$ двойные соли с сульфатами Na, K, NH_4 известны только для Ca и Sr. Сравнительно высокая растворимость $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ используется иногда в аналитической химии для отделения Ca от Sr, аналогичная соль которого значительно менее устойчива и малорастворима в воде.

79) Обжиг гипса для получения вяжущего материала проводят обычно при температурах не выше 180 °C. Полученный продукт поступает в продажу под названием жженого (строительного) гипса. Твердение гипсового теста сопровождается некоторым увеличением объема, что способствует получению хороших слепков. Обжиг выше 200 °C ведет к образованию растворимой формы безводного $CaSO_4$, а выше 500 °C — его нерастворимой формы, которая вновь воду уже не присоединяет и поэтому в качестве вяжущего материала использована быть не может («мертвый гипс»).

80) Образующиеся при еще более сильном обжиге (900—1200 °C) основные соли состава $xCaSO_4\cdot yCaO$ (гидравлический гипс), будучи замешаны с водой, вновь дают затвердевающую массу. Ее твердение вызывается присоединением воды и кристаллизацией материала, причем образующиеся кристаллы тесно переплетаются и срастаются друг с другом, что обусловливает большую механическую прочность затвердевшей массы. Последняя вместе с тем весьма стойка по отношению к действию воды, изменениям температуры и т. д. Гидравлический гипс применяется в строительном деле для изготовления ступеней, подоконников и т. п. и в качестве вяжущего материала. Он был известен египтянам еще за 2000 лет до н. э. и использовался ими при возведении различных построек.

81) Кроме других областей применения природный гипс (еще лучше — ангидрит) может служить исходным продуктом для комбинированного получения серной кислоты и цемента. Для этой цели тонко размолотую смесь $CaSO_4$ с песком, углем и глиной (а также небольшим количеством окиси железа, играющей в процессе роль катализатора) обжигают во вращающейся цементной печи. Образующийся при обжиге сернистый газ идет в переработку на серную кислоту, а твердый остаток дает хорошего качества цемент.

82) Аналогичный имеющему место у $CaSO_4$ термический распад характерен и для сульфатов Sr и Ba, но идет он лишь при более высоких температурах (в случае $BaSO_4$ становится заметным примерно с 1400 °C). Получаемый осаждением из растворов сернокислый барий («бланфикс») широко используется в промышленности минеральных красок, а также при выделке некоторых сортов картона и бумаги (в частности, фотографической). Будучи нерастворим в воде и разбавленных минеральных кислотах, $BaSO_4$ неядовит. Так как он вместе с тем сильно задерживает рентгеновские лучи, взвесь его порошка в воде дают пить больному перед просвечиванием желудка и кишечника.

83) При взаимодействии $BaSO_4$ с карбонатами щелочных металлов в твердом состоянии по обратимой реакции $BaSO_4 + Э_2CO_3 \rightleftarrows Э_2SO_4 + BaCO_3$ устанавливается иное равновесие, чем в водной среде (V § 6 доп. 7). Интересно, что его положение сильно зависит от природы щелочного металла. Так, при 700 °С отношение $[Э_2SO_4]/[Э_2CO_3]$ оказывается равным 1,73 для натрия и 28 для калия (т. е. возрастает в 16 раз).

84) Образование с у л ь ф и д а ЭS является обычно первой стадией при технической переработке природных сульфатов Ca, Sr и Ba на другие их соединения. Реакция идет около 900 °С по уравнению, например: $CaSO_4 + 3C + 86$ *ккал* $= CaS + CO_2 + 2CO$.

Сульфиды Ca, Sr и Ba представляют собой твердые белые вещества, кристаллизующиеся по типу NaCl с ядерными расстояниями (Å): 2,84 (Ca), 3,00 (Sr), 3,18 (Ba) и 3,29 (Ra). Теплоты их образования из элементов и энергии кристаллических решеток равны (*ккал/моль*): 110 и 722 (Ca), 108 и 687 (Sr), 106 и 656 (Ba). Для ядерных расстояний (Å) и энергий диссоциации (*ккал/моль*) молекул ЭS в парах были получены следующие значения: 2,27 и 74 (Ca), 2,42 и 74 (Sr), 2,51 и 95 (Ba). Дипольный момент BaS равен 10,9.

85) Из рассматриваемых сульфидов менее других растворим в воде CaS (т. пл. 2500 °С), насыщенный раствор которого содержит при обычной температуре около 0,2 *г* соли в литре. В растворе нейтральные сульфиды щелочноземельных металлов практически нацело гидролизованы по схеме: $2ЭS + 2H_2O \rightleftarrows Э(SH)_2 + Э(OH)_2$. Образующиеся при гидролизе легкорастворимые г и д р о с у л ь ф и д ы могут быть получены и в свободном состоянии. Из кристаллогидратов рассматриваемых соединений выделены $BaS \cdot 6H_2O$ и $Ca(SH)_2 \cdot 6H_2O$. Гидросульфид кальция используется в медицине для временного удаления волос (при операциях). С этой целью соответствующий участок тела покрывают на 5—10 *мин* пастой из $Ca(SH)_2$ и глицерина. Сульфид бария находит применение в промышленности минеральных красок.

86) На сульфидах щелочноземельных металлов можно хорошо наблюдать явление *фосфоресценции*. Последнее заключается в том, что некоторые вещества, будучи предварительно подвергнуты освещению, продолжают затем некоторое время светиться в темноте. Сущность явления состоит в возбуждении электронов фосфоресцирующего вещества под действием постороннего освещения и последующем их возврате на низшие энергетические уровни, сопровождающемся излучением света. Фосфоресцирующие вещества являются, таким образом, как бы аккумуляторами световой энергии.

Способность светиться после предварительного освещения присуща не самим сульфидам Ca, Sr и Ba, а твердым растворам в них сульфидов некоторых тяжелых металлов. Чем больше такого сульфида находится в твердом растворе, тем сильнее фосфоресценция. Однако растворимость сульфида тяжелого металла в расплавленном сульфиде щелочноземельного весьма мала, и поэтому содержание его обычно не поднимается выше 1 : 10 000. Цвет излучения данного фосфоресцирующего вещества зависит в основном от природы сульфида тяжелого металла.

Практически светящиеся составы (иначе, «фосфо́ры», или «люминофоры») готовят сплавлением смеси отдельных составных частей, по возможности — химически чистых. Кроме веществ, необходимых для образования сульфидов тяжелого и щелочноземельного металлов, в исходный состав вводят обычно и вещества, служащие исключительно для понижения температуры плавления смеси («плавни»). Например, для получения светло-зеленой фосфоресценции смешивают 40 *г* $SrCO_3$, 6 *г* S, 1 *г* As_2S_3, 1 *г* Li_2CO_3 и 2 *мл* раствора $TlNO_3$ (1:200) и полученную смесь нагревают в течение $^3/_4$ часа до 1200 °С. В указанной рецептуре As_2S_3 и Li_2CO_3 играют роль плавней.

Хорошие люминофоры светятся довольно ярко, а продолжительность их свечения измеряется часами. На этом основано изготовление из них светящихся красок для покрытия различных ночных сигналов, перил мостов, шлагбаумов и т. д. По люминофорам имеется монографии *.

---

* М а р к о в с к и й Л. Я., П е к е р м а н Ф. М., П е т о ш и н а Л. И. Люминофоры. Л., «Химия», 1966. 231 с.

87) На воздухе сульфиды щелочноземельных металлов окисляются. Пропусканием струи воздуха сквозь водную суспензию CaS по реакции $2CaS + H_2O + 2O_2 = Ca(OH)_2 + CaS_2O_3$ может быть получен тиосульфат кальция. Он очень хорошо растворим в воде. При переходе к стронцию и затем барию растворимость тиосульфатов сильно снижается (ср. VIII § 1 доп. 76). Для их констант диссоциации в растворе даются значения $1 \cdot 10^{-2}$ (Ca), $9 \cdot 10^{-3}$ (Sr) и $5 \cdot 10^{-3}$ (Ba).

88) Помимо нормальных сульфидов, известны полисульфиды Ca, Sr и Ba состава ES_n. Общим методом их получения является кипячение раствора (или взвеси) сульфида или гидроокиси щелочноземельного металла с избытком серы. Из образующихся красных жидкостей выделяются в виде кристаллогидратов преимущественно тетрасульфиды, примером которых может служить красный $BaS_4 \cdot H_2O$ (растворимость 41 *г* на 100 *г* H_2O при 15 °C). При переходе от Ca к Sr и Ba устойчивость полисульфидов возрастает. В безводном состоянии они для кальция вообще не получены, а у стронция и бария известны члены ряда от ES_2 до ES_4 (а также желтый SrS_8). Точки плавления определены для BaS_2 (925 °C), BaS_3 (554) и BaS_4 (300). Плавление этих соединений сопровождается их разложением. Раствор полисульфидов кальция используется в кожевенной промышленности для снятия волос со шкур.

89) Нормальным сульфидам щелочноземельных металлов аналогичны по составу их селениды ESe и теллуриды ETe, также кристаллизующиеся по типу NaCl с ядерными расстояниями (Å) соответственно: 2,96 и 3,18 (Ca), 3,12 и 3,32 (Sr), 3,31 и 3,50 (Ba).

90) Карбонаты стронция и бария кристаллогидратов не образуют, а для кальция известен практически нерастворимый в воде нестойкий кристаллогидрат $CaCO_3 \cdot 6H_2O$. Интересно отметить, что около 90% карбоната кальция содержится в составе перламутра и наиболее ценной его разновидности — жемчуга (остальное приходится главным образом на связующие органические вещества).

Энергия активации термического разложения $CaCO_3$ равна 51 *ккал/моль*. Термическая диссоциация $SrCO_3$ и $BaCO_3$ требует значительно более высоких температур, чем в случае $CaCO_3$ (давление CO_2 в 1 *атм* достигается соответственно около 1200 и 1350 °C). Под достаточно высоким давлением CO_2 (например, 60 *атм* для $SrCO_3$) карбонаты щелочноземельных металлов могут быть расплавлены без разложения. Их температуры плавления в этих условиях лежат при 1360 (Ca), 1497 (Sr) и 1740 °C (Ba).

91) Молотый природный мел часто вводится в состав различных замазок. В частности, оконная замазка готовится тщательным смешиванием 4 вес. ч. мела с 1 вес. ч. олифы. Для выработки зубного порошка пользуются искусственно приготовленным («осажденным») мелом. Применение природного продукта в данном случае недопустимо, так как он содержит твердые остатки раковин (рис. IV-26), царапающие эмаль зубов, что ведет к их быстрому разрушению.

92) Вследствие трудности термического разложения углекислого бария получение из него окиси проводят обычно путем его накаливания с углем. Реакция идет по уравнению: $BaCO_3 + C + 104\ ккал = 2CO + BaO$. Если процесс вести при 800 °C в токе азота, то по уравнению $BaCO_3 + 4C + N_2 = 3CO + Ba(CN)_2$ образуется цианид бария (т. пл. 600 °C). Последний хорошо растворим в воде (около 1 : 1 по массе) и может быть использован для получения растворимых цианидов других металлов (путем обменного разложения с их сульфатами). Углекислый барий применяется также для уничтожения мышей и крыс.

93) При производстве *цемента* составленную в подходящих пропорциях смесь тонко измельченных известняка и богатой SiO_2 глины обжигают до начала спекания (1400—1500 °C) в специальных вращающихся печах (рис. XII-60). Последние представляют собой слегка наклонные, выложенные внутри огнеупорным кирпичом стальные трубы диаметром в несколько метров и длиной, исчисляемой многими десятками метров. Печь лежит на роликах и приводится мотором в медленное вращение. В ее верхнюю часть непрерывно вводится исходная смесь, которая при своем постепенном продвижении вниз все более разогревается за счет тепла сгорающих

в печи газов (или каменноугольной пыли). Обожженный продукт (цементный клинкер) после остывания тщательно перемалывается. Искусственно приготовляемую исходную смесь известняка и глины часто заменяют природными мергелями подходящего состава.

94) Выработка цемента сопровождается громадным уносом пыли с отходящими газами (порядка 10% от массы исходного сырья). Во избежание загрязнения воздуха пыль эта улавливается электрофильтрами (X § 5 доп. 41). Возврат ее в производство

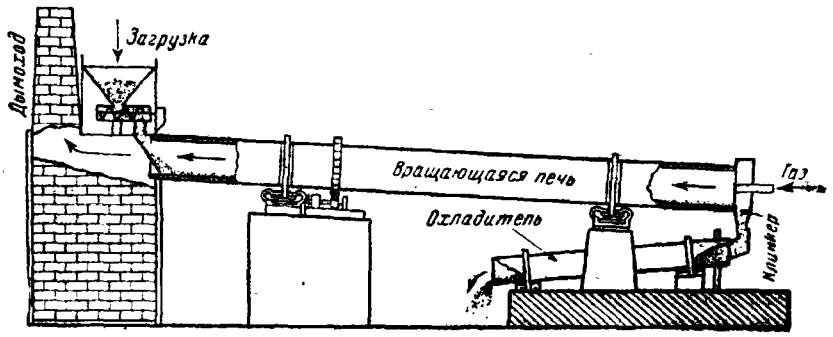


Рис. XII-60. Схема установки для производства цемента.

часто оказывается нецелесообразным (из-за ухудшения качества выпускаемого цемента). Хотя состав цементной пыли на отдельных заводах несколько различен, но во многих случаях она обладает высоким содержанием калийных солей и может служить ценным минеральным удобрением.

95) Состав цементов выражают обычно в виде весового процентного содержания входящих в них окислов (в основном CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3). Первый из них играет в цементе роль основании, остальные — роль кислотных ангидридов. Весовое отношение $CaO/(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ носит название гидромодуля цемента и хорошо характеризует его технические качества. Числовая величина гидромодуля обычного (силикатного) цемента колеблется около двух. Примерные результаты его анализа приводятся ниже (вес. %):

Потеря при прокаливании	2	SiO_2	22
Нерастворимый в конц. HCl остаток	0,5	Al_2O_3	6
		Fe_2O_3	3
CaO	63	Na_2O+K_2O	0,5
MgO	1,5	SO_3	1,5

96) Минералогический состав силикатного (иначе, портландского) цемента слагается главным образом из Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3(AlO_3)_2$ и отчасти $Ca(FeO_2)_2$. Его схватывание обусловлено в основном реакциями по схемам $Ca_3SiO_5 + 3H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2$, $Ca_2SiO_4 + 2H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ca(FeO_2)_2 + aq \rightarrow Ca(FeO_2)_2 \cdot aq$. После первоначального схватывания прочность цемента в течение приблизительно месяца продолжает постепенно возрастать. Основной причиной этого является, по-видимому, распространение процессов гидратации в глубь цементных зерен.

97) Кроме силикатного большое распространение находит глиноземистый цемент приблизительного состава (%): 40 CaO, 40 Al_2O_3, 10—15 Fe_2O_3 и 5—10 SiO_2. Основными химическими соединениями, образующими этот цемент, являются различные алюминаты кальция, главным образом $Ca(AlO_2)_2$. Процесс его схватывания обусловлен преимущественно гидратацией метаалюмината с одновременным выделением гидроокиси алюминия по схеме, например: $2Ca(AlO_2)_2 + 10H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 7H_2O + 2Al(OH)_3$. Глиноземистый цемент твердеет быстрее силикатного и лучше последнего противостоит действию морской воды.

98) При применении цемента в качестве вяжущего строительного материала его обычно смешивают с песком (несколько частей на 1 часть цемента). Часто к смеси добавляют также известь. Кроме этих добавок, служащих в основном для удешевления постройки, иногда применяются добавки специального назначения. Например, введением в цемент так называемых гидравлических добавок (кремнеземистых материалов типа трепела и т. п.) достигается повышение его устойчивости к действию морской воды, введение $CaCl_2$ способствует ускорению схватывания и твердения цемента (за счет образования оксохлоридов кальция) и т. д. Для придания цементированным поверхностям водонепроницаемости их обмазывают раствором $Mg[SiF_6]$ или $Zn[SiF_6]$: при взаимодействии этих веществ с CaO образуются студнеобразные CaF_2 и кремневая кислота, полностью закупоривающие поры затвердевшей массы.

99) Цемент широко применяется также для изготовления самостоятельного строительного материала — *бетона*. Последний представляет собой смесь цементного теста с песком и каменной мелочью естественного или искусственного происхождения (гравий, щебень, обломки кирпичей и т. п.). Хорошо перемешанная бетонная смесь укладывается в формы, где и затвердевает. Очень часто внутри этих форм предварительно устанавливают каркасы из железа, с которым бетон имеет почти одинаковый коэффициент температурного расширения и хорошо сцепляется. Такие сооружения носят название железобетонных.

100) Бетон, в котором кальций заменен барием («бариевый бетон»), применяется при конструировании защитных обкладок ядерных реакторов. Интересно, что очень механически прочная монолитная масса бетона оказалась крайне чувствительной к радиоволнам: облучение пучком волн длиной 12,2 *см* при мощности генератора в 5 *квт* вызывало почти мгновенное ее растрескивание. Такой метод дробления бетона имеет большие преимущества по сравнению с механическим.

101) Путем прессования под давлением смеси цементного теста с асбестом (около 20%) может быть получен в форме тонких плиток хороший искусственный кровельный материал — т. н. шифер. В отличие от железа шифер плохо проводит тепло и не требует покраски. Недостатком его является сравнительная хрупкость.

102) Имеется указание на возможность выделения $Ca(HCO_3)_2$ из растворов, насыщенных двуокисью углерода под давлением. Одновременно отмечалось, что получить таким путем бикарбонаты стронция и бария не удается.

103) И карбонатная, и некарбонатная *жесткость воды* оценивается суммарным числом содержащихся в одном литре миллиграмм-эквивалентов Ca и Mg (*мг-экв/л*). За рубежом пользуются условными «градусами жесткости», величины которых в отдельных странах различны (1 *мг-экв/л* соответствует 2,8 немецким, 3,5 английским, 5 французским или 50 американским градусам).

Сумма временной и постоянной жесткости определяет общую жесткость воды. Последняя характеризуется по данному признаку следующими наименованиями: мягкая (<4), среднежесткая (4—8), жесткая (8—12), очень жесткая (>12 *мг-экв/л*). Жесткость отдельных естественных вод колеблется в весьма широких пределах. Для открытых водоемов она часто зависит от времени года и даже погоды. Наиболее «мягкой» природной водой является атмосферная (дождь, снег), почти не содержащая растворенных солей. Интересно имеющееся указание на то, что сердечные заболевания более распространены в местностях с мягкой водой.

104) Для полного умягчения воды вместо соды часто применяют Na_3PO_4, осаждающий кальций и магний в виде их труднорастворимых фосфатов. Очень рационально во многих случаях использование для умягчения воды гексаметафосфата натрия (IX § 5 доп. 42). Соль эта может быть с успехом применена также для снятия уже образовавшегося слоя накипи.

105) Для очистки чайников от накипи было рекомендовано их полоскание раствором соляной кислоты, содержащим уротропин (1 таблетку на литр). Продающийся в аптеках уротропин играет при этом роль ингибитора, предотвращающего действие кислоты на металл чайника.

106) Умягчение воды весьма эффективно осуществляется с помощью органических ионитов (X § 2 доп. 75), обменивающих катионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ на $Na^{\cdot}$ или $H^{\cdot}$. По сравнению с применяемыми для той же цели искусственными алюмосиликатами цеолитного типа (X § 4 доп. 52), т. н. пермутитами, органические катиониты имеют ряд преимуществ, в том числе бо́льшую поглотительную емкость. Регенерация использованных катионитов производится их последующей обработкой крепким раствором NaCl или HCl. Аннонитами вода может быть освобождена и от посторонних анионов (путем замены их на OH'). Таким образом, иониты дают возможность производить в случае надобности полную очистку воды от растворенных солей, что важно, например, для паросиловых установок высоких параметров (V § 2 доп. 26).

107) Образование бикарбоната Ca (и Mg) в водах рек за счет поглощения ими углекислого газа из атмосферы играет громадную роль в процессе перераспределения солей на земной поверхности. Вычислено, что ежегодно реками вносится в океан приблизительно 600 млн. *т* кальция в виде бикарбоната и карбоната. Если бы образование сравнительно хорошо растворимого бикарбоната не имело места, количество это было бы несравненно меньше.

Поступающий в океан $Ca(HCO_3)_2$, как таковой, в морской воде не сохраняется (за исключением очень глубоких слоев). Под воздействием жизнедеятельности различных, главным образом микроскопически малых, живых организмов он разлагается на CO_2, H_2O и $CaCO_3$, причем нормальный карбонат используется организмами для построения известковых скорлуп (раковин, панцирей). Насколько велика производимая при этом работа по извлечению кальция, видно хотя бы из того, что, например, устрица для построения раковины должна пропустить сквозь свой организм количество воды, приблизительно в 50 тыс. раз превышающее ее собственную массу. Обычно скорлупы морских организмов наряду с $CaCO_3$ содержат немного карбоната магния (в среднем около 1%, для отдельных видов — до 13%).

После отмирания организмов судьба известковых скорлуп может быть различна. Некоторая их часть под воздействием содержащегося в морской воде углекислого газа вновь растворяется, другая, и значительно бо́льшая, — отлагается на дне не слишком глубоких мест океана. В накапливающихся веками колоссальных залежах скорлуп идут медленные процессы разрушения связующего органического вещества, причем остается их минеральная основа. Содержащая CO_2 морская вода постепенно вымывает из таких залежей главным образом $CaCO_3$, что обусловливает накопление в них $MgCO_3$ и ведет иногда к образованию громадных массивов доломита [$CaMg(CO_3)_2$] или магнезита ($MgCO_3$).

В результате геологических смещений земной коры некоторые из подобных залежей оказываются поднятыми на поверхность или погребенными под слоями горных пород. В последнем случае находящийся под большим давлением $CaCO_3$ медленно закристаллизовывается и постепенно переходит в мрамор. Протекающие в глубоких слоях земли насыщенные углекислым газом воды, встречая на своем пути залежи известняков, переводят значительные количества $CaCO_3$ в бикарбонат и уносят его с собой в растворенном состоянии. На протяжении веков таким путем могут образоваться громадные подземные пустоты. Выходя на поверхность земли, насыщенные бикарбонатом воды теряют большую часть CO_2 и из них выделяется $CaCO_3$, часто образующий при этом красивые натеки.

Основным направлением современной геохимической истории кальция является непрерывно протекающий в природных условиях переход его из кремнекислых соединений в скопления углекислых солей. На первой стадии такого перехода происходит выветривание горных пород, на второй — превращение карбоната в бикарбонат и перенос последнего в океан. Оба эти процесса, ведущие к рассеиванию кальция, не стоят в непосредственной связи с органической жизнью. Напротив, с ней тесно связана последняя стадия перехода — концентрирование кальция из вод океана: можно, по-видимому, считать, что все природные скопления углекислого кальция обязаны своим происхождением некогда жившим морским организмам.

§ 4. Подгруппа цинка. По распространенности в природе цинк и его аналоги стоят далеко позади соответствующих элементов подгруппы кальция. Содержание *цинка* в земной коре оценивается в 0,001%, *кадмия* — $8 \cdot 10^{-6}$ и *ртути* — $6 \cdot 10^{-7}$.[1-5]

Все три элемента встречаются преимущественно в виде своих сернистых соединений типа ЭS. Важнейшими рудами цинка и ртути являются минералы цинковая обманка (ZnS) и киноварь (HgS). Аналогичный им природный сульфид кадмия — минерал гринокит (CdS) — самостоятельно встречается крайне редко. Напротив, небольшие количества CdS почти всегда содержатся в цинковой обманке. Кроме последней, важной рудой цинка является минерал смитсонит ($ZnCO_3$). Минералы цинка очень часто встречаются совместно со свинцовыми и серебряными. В состав большинства подобных полиметаллических (содержащих несколько металлов) руд входит также и кадмий.

Процесс получения элементарного цинка из руд проводится в две стадии. Сначала обжигом на воздухе переводят сульфид в окись, а затем восстанавливают ее углем:

$$2ZnS + 3O_2 = 2SO_2 + 2ZnO + 212 \text{ ккал}$$

$$ZnO + C + 88 \text{ ккал} = CO + Zn$$

Образующиеся по второй реакции пары металла увлекаются током CO и сгущаются в конденсаторах. Однако часть их уносится далее и оседает затем в виде тонкого порошка (т. н. цинковой пыли).[6-9]

Помимо восстановления окиси цинка углем, для выделения из нее металла часто пользуются электролизом. В этом случае полученную окислительным обжигом руды ZnO обрабатывают серной кислотой. Образующийся раствор $ZnSO_4$ и служит электролитом, из которого затем осаждают цинк.

Ввиду нестойкости HgO при высоких температурах получение металлической ртути сводится к одной реакции:

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg + 42 \text{ ккал}$$

Выделяющиеся пары ртути улавливают в специальных приемниках, где они и сжижаются.[10-12]

В свободном состоянии элементы подгруппы цинка представляют собой белые металлы с синеватым (Zn) или серебристым (Cd, Hg) оттенком. На влажном воздухе они покрываются окисными пленками и теряют блеск. Все три металла (особенно ртуть) легкоплавки и довольно летучи. Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

	Zn	Cd	Hg
Плотность, *г/см*³	7,1	8,7	13,6
Температура плавления, °C . . .	420	321	—39
Температура кипения, °C	913	770	357
Электропроводность (Hg = 1) . .	16	13	1

В противоположность ковкому и тягучему кадмию цинк при обычных условиях довольно хрупок. Цинк и ртуть уже давно находят широкое практическое использование, тогда как кадмий освоен промышленностью сравнительно недавно.[13-28]

Все три элемента легко образуют сплавы друг с другом и многими другими металлами. Несколько особое место среди них занимают сплавы ртути (т. н. *амальгамы*), которые часто бывают жидки или тестообразны.[29-34]

Цинк и кадмий образуют только одни ряд соединений, отвечающий *двухвалентным* элементам. Для ртути, кроме того, характерны производные, в которых она электрохимически одновалентна. Соединения этого типа будут рассмотрены в конце параграфа. В противоположность малоядовитым производным цинка растворимые соединения кадмия и ртути очень ядовиты.[35–38]

В ряду напряжений цинк расположен левее железа, кадмий — несколько правее его, а ртуть — значительно правее водорода. Несмотря на то, что Zn и Cd более металличны, чем водород, они практически не вытесняют его из воды, так как поверхность металлов быстро покрывается защитной окисной пленкой. В разбавленных HCl и H_2SO_4 цинк растворяется легко, кадмий — медленно, а ртуть нерастворима. Азотная кислота легко растворяет все три металла. Например, реакция с ртутью идет по уравнению

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В отличие от своих аналогов цинк по схеме

$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2$$

растворяется также в крепких растворах щелочей.[39–44]

В соприкосновении с сухим воздухом Zn, Cd и Hg при обычной температуре не изменяются. Будучи достаточно нагреты, Zn и Cd сгорают до окислов ЭО, тогда как ртуть окисляется лишь медленно. Взаимодействие Zn и Cd с серой протекает также весьма энергично, но для начала реакции требуется нагревание. Напротив, ртуть соединяется с мелко раздробленной серой (при стирании обоих элементов в ступке) уж на холоду. Аналогичные различия имеют место и по отношению к галоидам, с которыми при обычных условиях ртуть реагирует легче, чем Zn и Cd. Эта повышенная химическая активность ртути обусловлена ее жидким агрегатным состоянием, сильно облегчающим протекание реакций. По существу же металлические свойства элементов в ряду Zn—Cd—Hg заметно ослабляются. Это видно, в частности, из данного на рис. XII-61 сопоставления теплот образования аналогичных соединений рассматриваемых элементов: при переходе от Zn к Hg они во всех случаях резко уменьшаются.

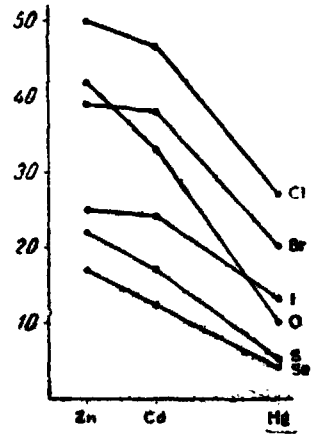


Рис. XII-61. Теплоты образования соединений Zn, Cd и Hg (*ккал/г-экв*).

Окиси цинка и его аналогов (ЭО) могут быть получены путем непосредственного соединения элементов с кислородом при нагревании. В противоположность белой ZnO аналогичные окислы Cd и Hg имеют коричневый (CdO) или ярко-красный (HgO) цвет. При очень тонком измельчении окиси ртути цвет ее становится желтым. Желтая форма HgO выделяется также при образовании окиси ртути за счет химических реакций в растворах. В воде окиси Zn, Cd и Hg почти нерастворимы, но в кислотах легко растворяются, образуя соответствующие соли.[45–51]

Отвечающие окислам ЭО *гидроокиси* [$Э(OH)_2$] цинка и кадмия выделяются в виде белых студенистых осадков при действии сильных щелочей на растворы солей Zn и Cd. Гидроокись цинка является амфотерным соединением (с преобладанием основных свойств над

кислотными) и поэтому растворяется в избытке сильной щелочи с образованием цинкатов (например, Na_2ZnO_2). У гидроокиси кадмия отчетливо выражены лишь основные свойства. В кислотах обе гидроокиси легко растворяются.

Аналогичная им гидроокись ртути [$Hg(OH)_2$] отщепляет воду уже в момент образования. Поэтому при действии сильных щелочей на соли ртути, например по реакции

$$2NaOH + Hg(NO_3)_2 = 2NaNO_3 + HgO\downarrow + H_2O$$

выделяется желтая окись ртути. В избытке щелочи она практически нерастворима, а с кислотами легко образует соли. [52–60]

Подобно самим катионам Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}, бесцветно и большинство их солей. Нитраты и сульфаты цинка и его аналогов хорошо растворимы в воде. По ряду Zn—Cd—Hg растворимость фторидов сильно увеличивается, а других галидов (и большинства остальных солей) уменьшается. Производные слабых неорганических кислот (H_2CO_3, H_2S и т. п.), как правило, малорастворимы в воде. Очень разбавленный раствор $HgCl_2$ (хлорной ртути или «сулемы») является одним из употребительных дезинфицирующих веществ.

Некоторые соли Cd^{2+} и Hg^{2+} (а отчасти и Zn^{2+}) в растворах значительно менее диссоциированы, чем то обычно для типа MX_2. В частности, это относится к галидам Cd и Hg (за исключением фторидов), причем по ряду Cl—Br—I степень диссоциации уменьшается. Особенно мало диссоциирован цианид ртути [$Hg(CN)_2$], раствор которого почти не проводит электрического тока. Напротив, нитраты и сульфаты Cd^{2+} и Hg^{2+} диссоциированы нормально.

Нормально диссоциированные соли Zn и его аналогов подвержены в растворе гидролизу. Напротив, малодиссоциированные производные Cd и Hg гидролизованы лишь незначительно. Некоторые соли Zn, Cd и Hg легко образуют комплексные соединения, среди которых преобладают типы $M[EX_3]$ и $M_2[EX_4]$. Примером может служить хорошо растворимый в воде ртутноиодистый калий — $K_2[HgI_4]$. [61–121]

В отличие от Zn и Cd для ртути известны производные, в которых она электрохимически одновалентна. На самом деле во всех таких производных содержится группировка атомов $-Hg_2^{2+}-$, причем оба атома ртути в ней двухвалентны, но одна валентность каждого из них затрачивается на соединение с другим по схеме: —Hg—Hg—. Так как при электролитической диссоциации группировка эта не разрушается, в растворах содержится сложный ион Hg_2^{2+}. [122–124]

Вещества, содержащие в своем составе группировку —Hg_2—, носят название соединений закиси ртути. Обычным исходным продуктом для получения остальных производных этого типа служит легкорастворимая в воде азотнокислая закись ртути [$Hg_2(NO_3)_2$], образующаяся при взаимодействии HNO_3 с избытком ртути:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Ион Hg_2^{2+} бесцветен. Большинство производящихся от него солей малорастворимо в воде. Немногие хорошо растворимые сильно диссоциированы и заметно гидролизованы. При достаточном разбавленни их растворов происходит выпадение основных солей (чаще всего желтого цвета). Чтобы воспрепятствовать этому, раствор $Hg_2(NO_3)_2$ обычно подкисляют азотной кислотой. Наиболее практически важна почти нерастворимая в воде хлористая ртуть (Hg_2Cl_2), известная под названием «каломель». Характер взаимного расположения атомов в ее кристалле виден из рис. XII-62. [125–137]

Под действием окислителей соединения закиси ртути легко переходят в производные окиси, например:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

В растворе подобное окисление постепенно идет уже под действием кислорода воздуха [для его предупреждения к подкисленному азотной кислотой раствору $Hg_2(NO_3)_2$ обычно добавляют немного металлической ртути]. Наоборот, восстановители легко переводят соединения окиси ртути в производные закиси, например по реакции

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + Hg_2Cl_2 + 2HCl$$

При избытке восстановителя процесс часто идет до выделения металлической ртути.[138–140]

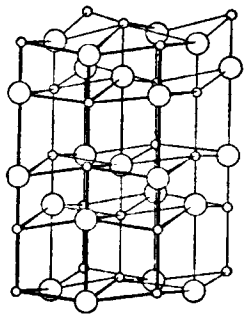


Рис. XII-62. Решетка каломели.

Сопоставляя Zn, Cd и Hg с основными элементами второй группы — бериллием и магнием, — можно отметить, что некоторые свойства в ряду Be—Hg изменяются весьма закономерно. Примером могут служить температуры плавления и кипения элементов, последовательно понижающиеся при переходе от Be к Hg.

Однако подобная закономерность в изменении свойств для ряда Be—Ra характерна еще более. В этом ряду мы имеем, например, строго последовательное возрастание атомных и ионных радиусов, отчетливое усиление основного характера гидроокисей и увеличение их растворимости в воде, повышение термической устойчивости солей и т. д.

Суммарно оба сопоставления показывают, что с точки зрения закономерности характера изменения свойств самих элементов Be и Mg могут быть включены как первые члены в обе подгруппы, а с точки зрения свойств соединений — только в подгруппу кальция.[141]

Дополнения

1) Из элементов рассматриваемой подгруппы с наиболее давних времен известна человечеству ртуть («серебряная вода», по Аристотелю), которая изредка встречается в самородном состоянии. Так, она была найдена в египетских гробницах, сооруженных за 1500 лет до н. э. Получение ртути из природной HgS описано в сочинениях Ко Хуна (I § 1 доп. 4). Имеются указания на то, что ее препараты использовались в Китае для лечения проказы еще за 3000 лет до н. э. Особенно важное значение придавалось ртути алхимиками, которые считали ее носительницей металлических свойств и обязательной составной частью всех металлов. Знакомство европейцев с цинком относится к концу средних веков — он впервые упоминается в сочинениях Парацельса, а Либавий называет его «восьмым металлом» (ср. I § 1 доп. 16). В Китае цинк был известен значительно раньше (рис. XII-63). Кадмий открыт в 1817 г. По кадмию и ртути имеются монографии *.

2) Природный *цинк* слагается из изотопов с массовыми числами 64 (48,9%), 66 (27,8), 67 (4,1), 68 (18,6), 70 (0,6); *кадмий* — 106 (1,2%), 108 (0,9), 110 (12,4), 111 (12,7), 112 (24,1), 113 (12,3), 114 (28,8), 116 (7,6); *ртуть* — 196 (0,2%), 198 (10,0), 199 (16,9), 200 (23,1), 201 (13,2), 202 (29,8), 204 (6,8).

---

* Чижиков Д. М., Кадмий. Изд. 2-е. М., «Наука», 1967. 242 с.
Мельников С. М. Ртуть. М., Металлургиздат, 1951. 380 с.

3) В основном состоянии атомы Zn, Cd и Hg имеют строение внешних электронных оболочек типа ns^2 (где n равно соответственно 4, 5 и 6) и нульвалентны. Как видно из рис. XII-64, возбуждение их до двухвалентного состояния требует иесравиенио бо́льших затрат энергии, чем в случае атомов щелочноземельных металлов



Рис. XII-63. Добыча цинка в древнем Китае.

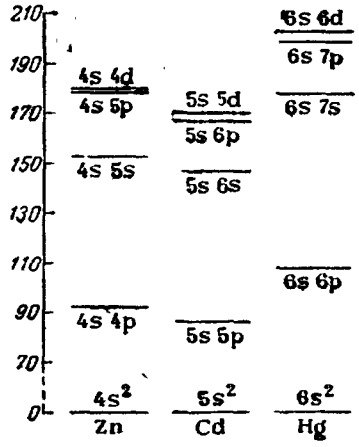


Рис. XII-64. Энергетические уровни атомов Zn, Cd и Hg (*ккал/г-атом*).

(ср. рнс. XII-50). Последовательные энергии иоиизации элементов подгруппы цинка приводятся ниже (*эв*):

	Zn	Cd	Hg
I	9,39	8,99	10,43
II	17,96	16,90	18,75

4) Цинк принадлежит к числу весьма интересных в биологическом отношении элементов. Растения обычно содержат Zn в количествах порядка 10^{-4}%, ио для отдельных видов содержанне его значительно повышается. Так, подорожник содержит 0,02%, а фиалка 0,05% цинка. Установлено, что небольшие его количества необходимы для нормального роста и плодоношения растеиий. В отношении животных то же самое доказаио опытами на мышах. Цинк сильно способствует также развитию различных плесеней и грибов (в частности, дрожжевого грибка). В золе некоторых видов ракушек иаходят до 12% этого элемента. Человеческий организм содержит более 0,001% цинка, причем особенно богаты им зубы (0,02%), поджелудочная железа, гипофиз и половые железы. По-видимому, это относится и к коже. С другой стороны, имеется указание на пониженное содержание цинка в крови больных раком (что предполагалось использовать для его ранней диагностики). Суточная потребность человека в цинке составляет около 15 *мг* и полностью покрывается обычной пищей. Вместе с тем сообщалось об ускоренном зажнвлении ран при прнеме больными небольших доз $ZnSO_4$. Интересное наблюдение было сделано на рыбах: оказалось, что к моменту иереста цинк из тканей тела самцов переходит в их молоки. Однако избыточное содержание цинка в воде приводит, по-видимому, к неправильному развитию икринок.

5) Содержание в организмах кадмия значительно меньше, чем цинка, а ртути еще гораздо меньше. Для человека оно составляет около 10^{-4} (Cd) или 10^{-6} (Hg) вес. %. Концентрируются оба элемента преимущественно в печени и почках. Их биологическая роль не ясна.

6) Схема печи, применяемой для выплавки цинка, показана на рис. XII-65. Смесь обожженной руды с мелким углем загружают в шамотовые реторты *A*, нагреваемые до 1200 °C за счет сжнгання в окружающем их пространстве газообразного

топлива. Жидкий металл собирается в присоединенных к ретортам конденсаторах *Б* (температура которых поддерживается около 450 °С), а цинковая пыль — в охлаждаемых снаружи воздухом жестяных насадках *В*. Очистка цинка от обычно присутствующих в сыром продукте примесей Pb и Fe производится путем его переплавки при возможно низких температурах или перегонки.

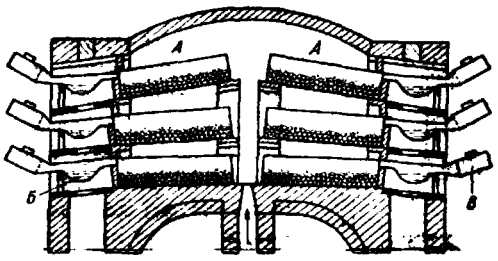


Рис. XII-65. Схема печи для выплавки цинка.

7) Цинковая пыль содержит обычно 80—90% Zn, 15—5 ZnO, около 0,4 Zn_3N_2, переменные количества Cd, Pb и Fe, а иногда также примеси As, Sb, Cu и SiO_2. Она находит непосредственное использование главным образом как восстановитель. Следует отметить, что в соприкосновении с влагой (особенно, содержащей кислоту или щелочь) возможно ее самовозгорание. Тушить горящую цинковую пыль следует сухим песком.

8) Электролитически цинк может быть выделен лишь при достаточно большом перенапряжении водорода (V § 8 доп. 14). Практически электролиз ведут из сернокислого раствора $ZnSO_4$ с алюминиевыми катодами и свинцовыми анодами при высокой плотности тока (500—600 *а/м²*). Расход электроэнергии составляет около 3100 *квт·ч/т*. Общая мировая выработка цинка распределяется между пирометаллургическим (т. е. использующим высокие температуры) и электролитическим способами приблизительно поровну.

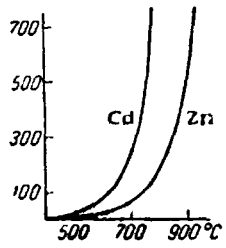


Рис. XII-66. Давление паров кадмия и цинка (*мм рт. ст.*).

9) Содержание кадмия в цинковых рудах обычно не превышает 0,1%. Вследствие большей его летучести по сравнению с цинком (рис. XII-66) при пирометаллургическом процессе металл этот накапливается главным образом в цинковой пыли. Для его выделения растворяют ее (или другие содержащие кадмий отходы переработки полиметаллических руд) в H_2SO_4 и на раствор действуют металлическим цинком. При этом по реакции $Cd^{··} + Zn = Zn^{··} + Cd$ происходит выделение кадмия в виде губчатой массы, которую затем очищают с помощью электролиза или перегонки металла.

10) Приведенная в основном тексте реакция окисления HgS начинается при 200 °С и интенсивно проходит при 300—400 °С. Практически обжиг ртутных руд (или


Рис. XII-67. Получение ртути в XVI веке.


Рис. XII-68. Получение ртути в древнем Китае.

их концентратов) проводят в специальных печах при гораздо более высоких температурах. На рис. XII-67 показана установка, применявшаяся для получения ртути в XVI веке (по книге Бириигуччио). Как видно из рис. XII-68, она мало отличается от установки, служившей для той же цели в древнем Китае. Очистка Hg осуществ-

ляется различными путями (продавливанием сквозь замшу, химической обработкой, перегонкой в вакууме).

11) Для очистки ртути в лабораториях часто пользуются простым прибором, показанным на рис. XII-69. Загрязненную ртуть наливают на находящийся в воронке *А* бумажный фильтр, в дне которого иголкой сделано тонкое отверстие. Через него ртуть очень мелкими каплями попадает в длинную трубку *Б*, заполненную разбавленной HNO_3, содержащей 5% $Hg_2(NO_3)_2$. Если на бумажном фильтре ртуть очищается от пыли и т. п., то, проходя сквозь раствор, она за счет реакции, например, по схеме $Cu+Hg_2(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2+2Hg$ освобождается от примесей всех металлов, стоящих левее в ряду напряжений. Очищенная ртуть собирается в склянке *В*. Для обычных лабораторных целей достаточно бывает несколько раз повторенной обработки ртути вышеописанным способом. В случае необходимости дальнейшей очистки (а также освобождения ртути от примесей Ag и Au) ртуть повторно перегоняют в вакууме. Очень чистая ртуть может быть получена электролизом раствора HgO в хлорной кислоте.

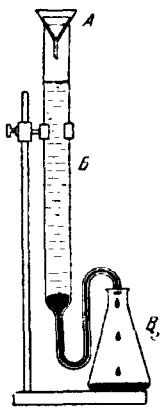


Рис. XII-69. Лабораторная установка для очистки ртути.

12) Следует отметить, что от *следов* золота ртуть не освобождается даже многократной повторной перегонкой. Это обнаружилось в 20-х годах текущего века, когда неожиданно возродилась старая алхимическая проблема получения золота из ртути. Почти одновременно двумя учеными (Митэ в Германии, Нагаока в Японии) было обнаружено, что при очень длительном электрическом разряде в парах ртути на стенках реакционной трубки появляется небольшой черный налет, состоящий — по анализу — из мелкораздробленного металлического золота. Неоднократные повторения эксперимента с тщательнейшим образом (по данным того времени) очищенной ртутью приводили к тем же результатам. В конце концов выяснилось, что золото не появляется лишь тогда, когда реакционный сосуд заполняется ртутью, *уже* длительно обработанной электроразрядом в предыдущих опытах.

13) Кристаллические структуры элементов подгруппы цинка показывают значительные отклонения от плотнейшей упаковки шаров. Существует предположение, что это обусловлено повышенной ролью в них ковалентных связей. Твердость цинка и кадмия равна соответственно 2,5 и 2 (по десятичной шкале). По сжимаемости они близки к магнию, тогда как сжимаемость ртути меньше, чем у бериллия. Электросопротивление всех трех элементов с повышением давления уменьшается, но у Zn и Cd это происходит плавно, а у Hg — со скачком около 33,5 тыс. *ат*. Работы выхода электрона с поверхности металлов составляют 3,4 (Zn), 3,9 (Cd) и 4,5 *эв* (Hg).

14) Температуры плавления элементов подгруппы цинка с повышением давления возрастают и при 20 тыс. *ат* становятся равными 506 °C (Zn), 440 (Cd) и +65 (Hg). Теплоты плавления и возгонки (при 25 °C) равны соответственно (*ккал/г-атом*): 1,76 и 31,1 (Zn), 1,45 и 26,8 (Cd), 0,55 и 14,7 (Hg). В парах все три элемента почти исключительно одноатомны, но ничтожное содержание молекул $Э_2$ все же имеется (отношение Zn_2/Zn меньше $2\cdot10^{-4}$). Для энергий их диссоциации даются значения (*ккал/моль*): 7 (Zn), 3 (Cd) и 2 (Hg).

15) Будучи нагрет до 150 °C, *цинк* становится очень ковким и тягучим; напротив, выше 200 °C — настолько хрупким, что легко может быть измельчен в порошок. Такое изменение свойств обусловлено, по-видимому, превращением обычного цинка выше 200 °C в другую аллотропическую форму, но по этому вопросу пока нет ясности. Ежегодное мировое производство цинка составляло в 1800 г. 1 тыс. *т*, в 1900 г. 480 тыс. *т*, а в настоящее время составляет около 3 млн. *т* (без СССР).

16) Бóльшая часть всего добываемого металлического цинка используется для изготовления сплавов с различными другими металлами и оцинковывания железа (т. е. покрытия его тонким слоем цинка) с целью предохранения от ржавления. Образующаяся в атмосферных условиях на поверхности цинка тончайшая пленка основ-

иого карбоната (приблизительиого состава $nZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, где $n = 1$ или 2) хорошо защищает металл от дальнейшего окисления. Поэтому изделия из оциикованиого железа (крыши, водосточные трубы, ведра и др.) могут служить сравнительно долго. Довольно значительно потребление цинка для изготовления гальванических элементов различного типа (см., например, IX § 1 доп. 38).

17) Палочки чистого *кадмия* при сгибании издают треск (сходство с оловом). Металл этот расходуется главным образом для нанесения (с помощью электролиза) защитных покрытий на железные и стальные изделия. Подобное кадмирование по антикоррозионной эффективности превосходит и оцинковывание, и никелирование (но недопустимо в изделиях для пищевой промышленности).

18) Важное использование кадмия связано с производством так называемых щелочных аккумуляторов. Кадмий является также обычной составной частью легкоплавких сплавов, вводится иногда в состав металла для типографских клише и в сплаве с ртутью (25% Cd) применяется для пломбирования зубов. Сплав его с 1% Ni является высококачественным материалом для заливки подшипников. Так как небольшая примесь Cd к меди сильно повышает прочность последней, существенно не уменьшая ее электропроводности, кадмий применяют при изготовлении электрических проводов. В 1900 г. было добыто всего 13 *т* кадмия, а в настоящее время его ежегодное мировое производство составляет около 10 тыс. *т* (без СССР).

19) Твердая *ртуть* имеет своеобразную структуру с координационным числом 12, а в жидком состоянии ее среднее координационное число снижается до восьми. Медленным понижением температуры очень чистой ртути может быть вызвано ее переохлаждение на 20 *град* ниже нормальной температуры замерзания. Кусочки твердой ртути при соприкосновении друг с другом слипаются почти так же легко, как и жидкие ее капли. Поверхностное натяжение ртути примерно в 6,5 раза больше, чем у воды, а ее сжимаемость примерно в 11,5 раза меньше. Ртуть подобна воде (VI § 3 доп. 10) в том отношении, что теплоемкость ее сначала — от точки плавления вплоть до 80 °С — последовательно понижается и лишь затем начинает повышаться.

20) Давление пара ртути при различных температурах показано ниже:

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	80	100
Давление пара, *мм рт. ст.*	0,0002	0,0005	0,001	0,003	0,006	0,013	0,025	0,09	0,27

Температура, °С	200	300	350	400	450	500	550	600	650
Давление пара, *атм*	0,023	0,325	0,885	2,06	4,28	8,04	13,9	22,6	34,7

Ее критическая температура равна 1490 °С при критическом давлении 1510 *бар*.

21) Растворимость ртути в воде (при 25 °С) равна $3 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*. Получаемые различными путями [например, восстановлением $Hg(NO_3)_2$ гидразином] гидрозоли ртути малоустойчивы. В зависимости от размеров частиц они имеют синюю или коричневую окраску. Интересно, что ртуть несколько растворима в расплавленном белом фосфоре (около 0,3 *мг/г* P), причем охлаждение прозрачного раствора вызывает ее выделение в химически неизмененном состоянии. В присутствии даже следов озона ртуть теряет свою подвижность и налипает тонкой пленкой на содержащий ее сосуд.

22) Ежегодная мировая добыча ртути составляет около 6 тыс. *т* (без СССР). Она находит применение в очень многих самых разнообразных областях. Наибольшим ее потребителем является электропромышленность, использующая ртуть главным образом для изготовления выпрямителей переменного тока и кварцевых ламп.

23) В простейшем (и наиболее распространенном) варианте ртутный выпрямитель представляет собой находящийся под вакуумом сосуд с двумя электродами, из которых один является ртутным. Такая установка обладает униполярной проводимостью (III § 8 доп. 11) в направлении от ртути ко второму электроду. Она способна выпрямлять переменные токи очень большой мощности и надежна в работе. Ртутное выпрямление является основным промышленным методом преобразования переменного тока в постоянный.

24) С точки зрения утилизации электроэнергии широко применяемая в медицине ртутная кварцевая лампа («горное солнце») значительно выгоднее обычных

электроламп. Общая световая отдача последних составляет лишь около 10% потребляемой мощности тока, тогда как около 70% падает на инфракрасное излучение и около 20 переходит непосредственно в тепло. В ртутной лампе положение иное: на видимый свет (сине-зеленых оттенков) здесь идет около 25% потребляемой мощности тока, а бо́льшая часть остатка расходуется на возбуждение ультрафиолетовых лучей.

25) Медицинское использование кварцевой лампы основано главным образом на эритемном и бактерицидном действии ее излучения. Как видно из рис. II-10, оба свойства характерны для ультрафиолетовых лучей с близко лежащими, но все же несколько различными диапазонами длин волн. Следует отметить, что солнечное излучение с наиболее бактерицидными длинами волн менее 2900 Å до Земли не доходит, так как поглощается в озоновом слое атмосферы (II § 4 доп. 3).

26) Сам по себе свет ртутной лампы плохо подходит для освещения, так как по спектральному составу сильно отличается от солнечного. Однако это различие может быть устранено путем использования целесообразно подобранных флуоресцирующих веществ, которые под действием ультрафиолетового излучения дают видимый свет, дополнительный по спектральному составу к свету самой ртутной лампы. Наносимый на ее внутреннюю поверхность флуоресцирующий слой может состоять, например, из вольфрамата кальция с небольшой примесью соединений самария (характеризующихся интенсивной красной флуоресценцией). В результате получается источник белого света, гораздо более экономичный по сравнению с обычными электролампами. Большое значение подобных люминесцентных ламп для народного хозяйства становится особенно очевидным, если учесть, что на освещение расходуется более 10% всей вырабатываемой электроэнергии.

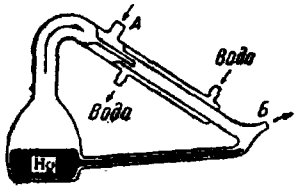


Рис. XII-70. Схема простейшего вакуумного насоса.

27) Не очень значительное по объему, но весьма важное использование ртути связано с получением высокого вакуума (II § 1 доп. 13). Для этого обычно служит изготовляемый из стекла или металла ртутный вакуумный насос, схематически показанный на рис. XII-70. Нагреванием до кипения заполняющей нижнюю часть сосуда ртути создается непрерывная струя ее пара, которая сквозь узкую трубку с большой скоростью поступает в охлаждаемое снаружи водой пространство, присоединенное к откачиваемому сосуду через патрубок *А*. Быстро летящие атомы ртути своими ударами гонят молекулы откачиваемого газа к отводу *Б*, где эти молекулы попадают под действие более грубого насоса («форвакуумного»), дающего всей системе предварительное разрежение порядка 0,1—0,01 *мм рт. ст.* Сами ртутные пары конденсируются в охлаждаемом пространстве, и жидкая ртуть вновь поступает в нагреваемый сосуд. Установка работает непрерывно и способна создать вакуум с давлением до стомиллионных долей миллиметра ртутного столба.

28) Довольно ограниченное применение ртуть находит в качестве теплоносителя (рабочего вещества) паросиловых установок. Комбинирование таких установок с обычными, работающими на водяном паре, дает существенное повышение коэффициента полезного действия.

29) Некоторые металлы (Au, Ag, Sn и др.) сплавляются с ртутью легко, другие (например, Cu) — только в мелко раздробленном состоянии или при нагревании. Во многих случаях *амальгамы* удобно получать электролитически, выделяя соответствующий металл на ртутном катоде. Наконец, имеется ряд металлов (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re и др.), которые практически не сплавляются с ртутью.

На хорошей смачиваемости ртутью Au и Ag основан метод извлечения этих металлов из заключающих их горных пород. Некоторые амальгамы, легко размягчающиеся при нагревании, но твердые при температуре человеческого тела (37 °С), используются для пломбирования зубов. Наиболее обычен сплав состава (вес. %): 52 Hg, 33 Ag, 12,5 Sn, 2 Cu, 0,5 Zn. Его важным достоинством является небольшое расширение при затвердевании, что обеспечивает хорошее заполнение пломбируемой

полости. Затвердевающая лишь около —60 °С амальгама таллия (8,56 ат. % Tl) служит для изготовления низкотемпературных термометров. Довольно разнообразное применение находят амальгамы в электротехнике и т. д. По амальгамам имеется монография *.

30) По своей химической природе амальгамы сходны с другими сплавами. Под растворимостью металлов в ртути понимается их максимальное содержание в жидкой амальгаме (или жидкой ее фазе, если она тестообразна). Некоторые данные по растворимости металлов в ртути при обычных условиях сопоставлены ниже (вес.%):

Tl	Cd	Zn	Pb	Sn	Ba	Mg	Th	Al	U	Sb	Cr
43	5,3	2,1	1,3	0,62	0,33	0,24	0,02	0,002	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-7}$

Иногда (например, в системе Cd—Hg) растворение не сопровождается образованием соединений между растворяемым металлом и ртутью, но большей частью такие соединения образуются. Например, максимальное содержание калия в жидкой фазе системы K—Hg составляет 0,8 вес.% (т. е. около 1 : 25 по числу атомов), а соединения между обоими элементами известны следующие: KHg_9, K_2Hg_9, KHg_3, KHg_2, KHg. Их температуры плавления (кроме KHg_2 —с разложением) равны соответственно: 70, 173, 204, 279 и 178 °С.

31) Было установлено, что образование KHg сопровождается довольно значительным выделением тепла (12 *ккал/моль*) и сильным уменьшением объема системы (на 25%). Подобные же эффекты наблюдаются и при взаимодействии ртути с другими наиболее активными металлами. Возможно, что это связано с возникновением равновесия по схеме $Э + Hg \rightleftarrows Э^+ + Hg^-$ и частичным образованием соединений ионного характера. В пользу такого допущения говорит большое сродство атома ртути к электрону (35 *ккал/г-атом*).

32) По растворимости металлов в ртути была намечена общая закономерность, связанная со строением внешних *d*-электронных оболочек их атомов. Если эти оболочки полностью свободны (ряды аналогов 1 и 2), то металлы энергично взаимодействуют с ртутью, образуя соединения. При наличии частично заполненных *d*-оболочек (ряды 3—10) металлы малорастворимы или практически нерастворимы в ртути. Наконец, при наличии вполне заполненных *d*-оболочек (ряды 11—15) растворимость металлов вновь возрастает, но уже без резко выраженной тенденции к образованию соединений с ртутью. По мере повышения номера периода, в котором находится данный элемент, растворимость металла в ртути обычно возрастает.

33) Содержащийся в амальгаме металл существенно не изменяет своих химических свойств. Так, при соприкосновении амальгамы натрия с водой выделяется водород и образуется NaOH, т. е. реакция идет так же, как и в случае металлического натрия. Однако она протекает значительно спокойнее. На этом основано применение амальгамы натрия в качестве восстановителя. Температуры ее полного перехода в жидкое состояние сопоставлены ниже:

Содержание Na, вес. %	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Температура перехода, °С	0	50	100	130	156	250	320

34) Взаимодействие амальгамы натрия с крепким раствором какой-нибудь соли аммония сопровождается замещением натрия на радикал NH_4. Последний в амальгаме значительно устойчивее, чем в свободном состоянии, и разлагается на NH_3 и водород сравнительно медленно. Условно принимая состав амальгам отвечающим формуле MHg, можно выразить процессы образования и распада амальгамы аммония следующими уравнениями: $NaHg + NH_4X = NaX + NH_4Hg$ и $2NH_4Hg = 2NH_3 + H_2 + 2Hg$. Электролитически было получено аналогичное амальгаме аммония соединение состава $[N(CH_3)_4]Hg_{11\pm1}$.

* Козловский М. Т., Зебрева А. И., Гладышев В. П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата, «Наука» Каз. ССР, 1971. 392 с.

35) Токсичность соединений цинка сравнительно невелика, но все же 1 *г* растворимой соли при приеме внутрь вызывает тяжелое отравление. Симптомами острого цинкового отравления являются металлический вкус во рту, слюнотечение, тошнота и затем упорная рвота. В качестве средства первой помощи рекомендуется молоко. Следует отметить, что по другим данным сами соединения цинка не ядовиты, а их токсический эффект вызывается содержащимися в них примесями (As, Cd и др.).

36) Токсичность кадмия гораздо выше: тяжелое отравление вызывается уже сотыми долями грамма его соединений. Для острых отравлений (при вдыхании или через рот) обычен более или менее длительный скрытый период. Начальными симптомами отравления являются сухость слизистых оболочек, сладкий вкус во рту, головная боль (в области лба), головокружение, боль в подложечной области. В качестве средства первой помощи рекомендуется свежий воздух, полный покой, питье теплого молока с содой. Характерными ранними симптомами хронического отравления малыми дозами кадмия являются снижение обоняния (вплоть до полной его утраты) и золотистое окрашивание десен в области зубных шеек («кадмиевая кайма»). Существует предположение, что накопление кадмия в почках может быть первопричиной гипертонической болезни. Выделение кадмия из организма (через почки и кишечник) происходит очень медленно.

37) При остром отравлении солями ртути немедленно нарушается деятельность кишечника (что часто сопровождается рвотой), распухают губы, происходит сильное воспаление десен и постепенно наступает упадок сердечной деятельности (падение пульса, резкое понижение температуры тела, обморок). В качестве противоядия для первой помощи применяется рвотное (при отсутствии медикаментов — щекотание нёба), а затем молоко и яичный белок. Выводится ртуть из организма главным образом почками.

Хроническое отравление (в производствах, связанных с переработкой ртути или ее соединений) может происходить разными путями, так как препараты ртути хорошо всасываются всеми поверхностями тела (даже неповрежденной кожей). Обычно оно сказывается прежде всего на слизистых оболочках полости рта. Характерными признаками являются металлический вкус во рту, разрыхление десен, сильное слюнотечение. Впоследствии образуются язвы на деснах, выпадают зубы, поражаются пищеварительный тракт и нервная система. Если поступление яда в организм происходит очень медленно, все перечисленные выше признаки отравления могут отсутствовать, а на первый план выступают явления поражения нервной системы: легкая возбудимость, мелкая дрожь отдельных частей тела, ослабление памяти. Максимально допустимое содержание ртути в воздухе промышленных предприятий составляет 0,00001 *мг/л*. Для ее обнаружения может служить покрытая слоем CuI фильтровальная бумага, белый цвет которой под действием паров ртути изменяется на желтый, оранжевый или красный.

38) Ввиду довольно заметного давления пара ртути (0,001 *мм рт. ст.* при обычных условиях) опасность хронического отравления возможна во всех помещениях, где Hg постоянно находится в соприкосновении с воздухом. Особенно усиливается опасность тогда, когда в различные щели забивается много мелких капелек ртути, давление пара которых еще больше, а общая поверхность испарения весьма велика. Поэтому случайно пролитую в закрытом помещении ртуть необходимо собирать самым тщательным образом. Для извлечения забивающихся в щели мелких капель удобно пользоваться амальгамированной медной пластинкой или листочками станиоля, которые хорошо смачиваются ртутью. После возможно полного ее удаления все места, где она могла еще задержаться, следует засыпать серным цветом или алюминиевой пылью. По технике работ с ртутью имеется специализированное руководство *.

---

* Пугачевич П. П. Техника работы со ртутью в лабораторных условиях. М., Госхимиздат, 1961. 142 с.

39) Отвечающие переходу по схеме $Э^{+2}+2e=Э$ нормальные потенциалы элементов подгруппы цинка сопоставлены ниже (*в*):

	Zn	Cd	Hg
Кислая среда	−0,76	−0,40	+0,85
Щелочная среда	−1,22	−0,81	+0,10

Радиусы ионов $Э^{2+}$ равны соответственно 0,83; 1,03 и 1,12 Å. Для энергий гидратации Zn^{2+} и Cd^{2+} даются значения 496 и 439 *ккал/г-ион*. У иона Hg^{2+} склонность к гидратации очень мала (следствием чего является нехарактерность кристаллогидратов для солей ртути). По электрохимическим свойствам ртути имеется обзорная статья *.

40) Путем рентгеноструктурного изучения различных растворов $ZnBr_2$ установлено, что координационное число Zn^{2+} в них равно четырем. Так, в разбавленном водном растворе преобладают тетраэдрические ионы $[Zn(OH_2)_4]^{"}$, в концентрированном водном — молекулы $[ZnBr_2(OH_2)_2]$, в ацетонном — молекулы $[ZnBr_2(CH_3COCH_3)_2]$, а в присутствии избытка HBr — ионы $[ZnBr_4]''$.

41) В то время как обычный поступающий в продажу цинк, содержащий примеси других элементов (главным образом менее активных металлов и As), легко растворяется в разбавленных кислотах (рис. XII-71), химически чистый цинк взаимодействует с ними лишь крайне медленно. Обусловлено это тем, что выделяющийся в первый же момент на поверхности чистого цинка водород покрывает ее тончайшей пленкой и изолирует таким образом от жидкости. Напротив, если в цинке имеются примеси менее активных металлов, то водород выделяется именно на них (V § 8 доп. 2), а части поверхности, занятые самим цинком, остаются незащищенными.

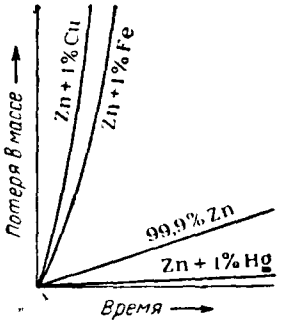


Рис. XII-71. Влияние примесей на скорость растворения Zn в серной кислоте.

42) Вредное влияние примесей на устойчивость цинка по отношению к кислотам устраняется амальгамированием его поверхности, вследствие чего она вновь становится однородной. Подобно химически чистому металлу, опущенная в кислоту амальгамированная цинковая пластинка практически не растворяется, пока не окажется приведенной в соприкосновение с пластинкой из менее активного металла, находящейся в той же жидкости. Поэтому гальванический элемент с электродом из амальгамированного цинка действует только тогда, когда между обоими его полюсами имеется контакт (через цепь, в которой используется работа элемента), а в остальное время цинк не расходуется. Напротив, неамальгамированный электрод из технического цинка разъедался бы кислотой и в период бездействия элемента. Гальванический элемент с сернокислой средой, отрицательным электродом из амальгамированного цинка и положительным из двуокиси свинца способен развивать электродвижущую силу в 2,5 *в*.

43) В отличие от алюминия, цинк растворяют не только сильные щелочи, но и аммиак. Химизм растворения в обоих случаях может быть выражен уравнениями: $Zn + 2HOH = H_2 + Zn(OH)_2$ и затем: $Zn(OH)_2 + OH' = [Zn(OH)_3]'$ или $Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$. Сущность процесса заключается в снятии с металла защитной пленки (по одной из двух последних реакций), вследствие чего становится возможным его дальнейшее взаимодействие с водой (по первой реакции). Растворимость цинка в крепких растворах солей аммония связана с их частичным гидролизом, благодаря которому в жидкости всегда имеются небольшие количества NH_3 и свободной кислоты, снимающие защитную пленку.

44) Из-за взаимодействия со щелочами по приводившимся выше реакциям цинк в сильнощелочной среде является очень активным восстановителем. Например, нитраты восстанавливаются им в этих условиях до аммиака: $NaNO_3 + 4Zn + 3NaOH + 6H_2O = 4Na[Zn(OH)_3] + NH_3$.

* Сперанская Е. Ф., Похвалитова Т. Г., Успехи химии, 1968, № 9, 1658.

45) *Окиси* цинка и его аналогов обычно получают прямым синтезом из элементов. Теплоты их образования равны (*ккал/моль*): 83 (ZnO), 62 (CdO) и 22 (HgO). Пары цинка сгорают голубовато-зеленым, а пары кадмия — красным пламенем. Ртуть окисляется длительным нагреванием на воздухе до 300—350 °С. Кристаллы ZnO и CdO имеют характер ионный (с ядерными расстояниями соответственно 1,95 и 2,35 Å), а кристаллы HgO — ковалентный (слагаются из плоских цепей типа —Hg—O—Hg—O— с ядерным расстоянием 2,02 Å).

46) Все три окисла испаряются с бо́льшим или меньшим разложением по схеме $2ЭО \rightleftarrows 2Э + O_2$ еще до достижения своих температур плавления. По ряду ZnO—CdO—HgO их летучесть возрастает и термическая диссоциация усиливается. Давление пара над окисью цинка становится заметным около 1300 °С, над CdO — около 900, а HgO распадается на элементы уже выше 400 (энергия активации распада равна 57 *ккал/моль*). Одной атмосферы давление пара достигает над окисью цинка около 1720 °С, а над окисью кадмия — около 1570 (причем в паре почти нет молекул CdO). Под повышенным давлением кислорода ZnO плавится при 1969 °С. Растворимость ZnO, CdO и HgO равна соответственно 2, 5 и 50 *мг* на литр H_2O.

47) Окись цинка упоминается уже в сочинениях Диоскорида и Плиния (I § I доп. 9). Она является важнейшим для практики соединением этого элемента, особенно широко используемым в производствах резиновом, минеральных красок и керамическом, но потребляемым также в ряде других областей: медицине (присыпки и мази), косметике (пудры), как катализатор при синтезе метилового спирта (по уравнению $CO + 2H_2 = CH_3OH$) и т. д.

48) Нагревание окиси цинка выше 500 °С сопровождается ее пожелтением, а при охлаждении белый цвет медленно восстанавливается. Было показано, что нагретые в парах цинка кристаллы ZnO включают в пустоты своей структуры дополнительные атомы Zn (до $6 \cdot 10^{18}$ на *см*^{3}). Так как 1 *см*^{3} исходных кристаллов содержит по $4 \cdot 10^{22}$ атомов цинка и кислорода, такое включение изменяет состав лишь незначительно.

49) Процесс получения HgO окислением ртути описан в относящейся приблизительно к 1020 г. книге неизвестного арабского алхимика «Ступень мудреца» следующим образом: «Я взял немного природной чистой ртути и налил ее в стеклянную чашку. Чашку я поместил в горшок, который поставил на очень слабый огонь, так что можно было касаться горшка рукой. Я нагревал все это 4 дня и ночи, затем отворил горшок. Я нашел, что ртуть (которая имела вес четверть фунта) нацело превратилась в красный порошок, мягкий на ощупь, того же веса».

В настоящее время красную окись ртути обычно получают нагреванием $Hg(NO_3)_2$ до 360—400 °С, а желтую — действием щелочей на раствор этой соли. Обе формы имеют одну и ту же кристаллическую структуру и их различие обусловлено только размерами зерен, которые у желтой меньше. В связи с этим растворимость желтой формы несколько выше (0,08 *г/л*), чем красной (0,05 *г/л*). При нагревании красной HgO (не до разложения) она чернеет, а при охлаждении ее первоначальный цвет тотчас же восстанавливается. Красная HgO вводится в состав краски для подводных частей судов и служит исходным продуктом для получения многих других соединений ртути, желтая HgO находит медицинское использование (мазь для глаз и кожи).

50) Сравнительно недавно вошел в практику окисно-ртутный гальванический элемент. Отрицательным электродом в нем является прессованный цинковый порошок, положительным — прессованная HgO (с добавкой графита), а электролитом — бумажная диафрагма, пропитанная раствором KOH. Работа элемента основана на реакциях по схемам $Zn \rightarrow Zn'' + 2e$ и $2e + Hg'' \rightarrow Hg$ (или $Zn + 3OH' \rightarrow Zn(OH)_3' + 2e$ и $2e + HgO + H_2O \rightarrow Hg + 2OH'$). Его электродвижущая сила равна 1,35 *в*, а среднее выдаваемое напряжение 1,2 *в*. Элементы этого типа могут иметь размеры таблетки лекарства и применяться для питания малогабаритной аппаратуры. Вместе с тем они легко собираются в батареи большой мощности.

51) Перекисные производные для цинка и его аналогов характерны гораздо менее, чем для элементов подгруппы кальция. Соединение состава $2ZnO_2 \cdot H_2O$ (с ве-

роятной структурой HOOZnOZnOOH) может быть получено путем продолжительной обработки $Zn(OH)_2$ безводной перекисью водорода. Вещество это представляет собой белый порошок, отщепляющий кислород около 220 °С. Имеющая кремовый цвет CdO_2 была получена действием 30%-ной H_2O_2 на раствор $Cd(NO_3)_2$ (содержавший большой избыток NH_4OH). При нагревании она около 200 °С взрывается. Взаимодействием желтой окиси ртути с 30%-ным раствором H_2O_2 при —15 °С может быть получена малоустойчивая оранжевая HgO_2. При нагревании или ударе она взрывается. Практическое использование (в косметике и медицине) находит только перекись цинка. Ее поступающий в продажу препарат обычно содержит около 50 вес.% ZnO_2.

52) В процессе нейтрализации кислых растворов солей осаждение *гидроокиси* цинка начинается около pH ≈ 6,0, гидроокиси кадмия — около pH = 6,7, а окиси ртути — около pH = 7,3. Чистая $Zn(OH)_2$ может быть получена выдерживанием на воздухе аммиачного раствора окиси цинка. Значение ее произведения растворимости (при 25 °С) колеблется от $3 \cdot 10^{-16}$ для активной формы до $1 \cdot 10^{-17}$ для неактивной. У $Cd(OH)_2$ аналогичный интервал составляет от $2 \cdot 10^{-14}$ до $4 \cdot 10^{-15}$. Гидроокись цинка теряет воду около 250 °С, но при очень высоких температурах вновь становится устойчивой, т. е. ведет себя подобно гидроокиси бериллия (§ 1 доп. 28).

Гидроокись кадмия обезвоживается около 200 °С, а для ртути равновесие $HgO + H_2O \rightleftarrows Hg(OH)_2$ настолько смещено влево уже при обычных условиях ($[Hg(OH)_2]/[HgO] \approx 0{,}01$), что о существовании гидроокиси ртути иногда вообще не считаются. Ее произведение растворимости имеет, по-видимому, порядок 10^{-16}. Для вторых констант диссоциации гидроокисей (по схеме $ЭOH \rightleftarrows Э^{\cdot\cdot} + OH'$) даются значения $4 \cdot 10^{-5}$ (Zn), $5 \cdot 10^{-3}$ (Cd) и $5 \cdot 10^{-11}$ (Hg).

53) Подобно станнитам, алюминатам и т. п., *цинкаты* в водном растворе сильно гидролизованы и могут существовать только при избытке щелочи. Для последовательных констант кислотной диссоциации гидроокиси цинка по схемам $H_2ZnO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + HZnO_2'$ и $HZnO_2' \rightleftarrows H^{\cdot} + ZnO_2''$ были получены значения $K_1 = 3 \cdot 10^{-12}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$. Однако образование цинкатов в растворах связано не с замещением водорода $Zn(OH)_2$ на металл, а с присоединением к молекуле гидроокиси ионов OH'. Для полной константы диссоциации образующегося таким путем иона $Zn(OH)_4''$ (по схеме $Zn(OH)_4'' \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 4OH'$) дается значение $K = 7 \cdot 10^{-16}$. Некоторые из подобных цинкатов, например $Na[Zn(OH)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$, были выделены и в твердом состоянии. В кристалле $Na[Zn(OH)_3]$ анион $Zn(OH)_3^-$ имеет плоскую тригональную структуру с $d(ZnO) = 1{,}98$ Å [дополняемую до тригональной бипирамиды двумя «чужими» ионами OH^- при $d(ZnO) = 2{,}65$ Å]. Значительно большее число цинкатов получено сплавлением ZnO с окислами других металлов. Примером может служить бесцветный $BaZnO_2$. Как правило, полученные сухим путем цинкаты в воде практически нерастворимы.

54) Кислотная функция $Cd(OH)_2$ выражена крайне слабо, и аналогичные цинкатам кадматы могут быть получены лишь длительным кипячением взвеси $Cd(OH)_2$ в очень концентрированной щелочи. В виде бесцветных кристаллов были выделены $Na_2[Cd(OH)_4]$ и $M_2[Cd(OH)_6]$, где M — Sr или Ba. Для полной константы диссоциации иона $Cd(OH)_4''$ дается значение $K = 2 \cdot 10^{-10}$. Некоторые кадматы были получены и сухим путем. Примером может служить желтый $BaCdO_2$.

55) Несмотря на нехарактерность для $Hg(OH)_2$ кислотной функции, все же были получены меркураты типа M_2HgO_2 (где M — щелочной металл). Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, очень чувствительные к влаге.

56) Помимо сильных щелочей, $Zn(OH)_2$ растворяется в растворах аммиака. Аналогично ведет себя и $Cd(OH)_2$. В обоих случаях растворение обусловлено комплексообразованием по схеме $Э^{\cdot\cdot} + xNH_3 = [Э(NH_3)_x]^{\cdot\cdot}$, где величина x зависит от концентрации аммиака. В качестве наиболее обычного значения можно принять $x = 4$. Вычисленные при этом допущении константы нестойкости аммиакатов Zn и Cd равны соответственно $3 \cdot 10^{-10}$ и $8 \cdot 10^{-8}$. Для силовой константы связи Zn—N в ионе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ дается значение $k \approx 1{,}9$.

57) Для цинка и кадмия известны амиды $Э(NH_2)_2$. Они могут быть получены взаимодействием амальгамы цинка или $Cd(SCN)_2$ с раствором KNH_2 в жидком аммиаке. Оба амида представляют собой аморфные белые порошки (на воздухе соль кадмия быстро темнеет), малорастворимые в жидком аммиаке. Водой они разлагаются на $Э(OH)_2$ и NH_3 (причем с амидом кадмия реакция идет очень бурно). При умеренном нагревании амиды отщепляют NH_3 и переходят в соответствующие нитриды $Э_3N_2$. Оба амида способны присоединять KNH_2 с образованием хорошо кристаллизующихся и малорастворимых в жидком аммиаке комплексов типа $K_2[Э(NH_2)_4]$.

58) По отношению своих соединений к аммиаку ртуть значительно отличается от цинка и кадмия. Комплексные продукты присоединения NH_3 не характерны для иона Hg^{2+} и образуются только в присутствии избытка крепкого раствора солей аммония. При этих условиях были получены, в частности, $[Hg(NH_3)_4]SO_4$ и $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$. Наиболее известным из соединений подобного типа является $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ («плавкий белый преципитат»), образующийся в виде белого кристаллического осадка при действии NH_4OH на раствор $HgCl_2$, содержащий избыток крепкого раствора NH_4Cl. Аммиак удерживается в этом соединении весьма прочно (давление его достигает одной атмосферы лишь при 239 °С). Интересно, что две молекулы NH_3 удерживаются ионом Hg^{2+} несравненно прочнее двух других и в растворах комплексных аммиакатов.

59) Гораздо типичнее для Hg^{2+} образование продуктов замещения водорода в NH_3, которое легко идет при действии NH_4OH на различные соединения ртути. Так, в растворе $HgCl_2$ по реакции $HgCl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + NH_2HgCl$ выпадает белый осадок амидного соединения NH_2HgCl. Вещество это — «неплавкий белый преципитат» — применяется в медицине (мазн, присыпки) и косметике (некоторые кремы). Силовая константа связи Hg—N в нем равна 2,3. Для аналогичного бисульфата — H_2NHgSO_3H — было установлено строение биполярного иона (X § 2 доп. 100): $H_3NHgSO_3^-$.

60) Из других продуктов взаимодействия производных Hg^{2+} с аммиаком весьма характерны для ртути различные соли желтого основания, отвечающего формуле $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$. Свободное основание может быть получено обработкой аммиаком желтой окиси ртути. Его кристаллы образованы трехмерным каркасом из групп Hg_2N^+, в котором каждый атом азота тетраэдрически связан с 4 атомами Hg, каждый атом ртути линейно связан с 2 атомами N [при $d(NHg) = 2{,}07$ Å], а анион OH^- и молекулы H_2O располагаются в пустотах структуры. Аналогичное строение имеют и его малорастворимые соли общей формулы $Hg_2NX \cdot nH_2O$ (где X — одновалентный анион, а n равно 0; 1 или 2), которые могут быть получены нейтрализацией основания. Удобным исходным продуктом для получения других производных этого типа (путем обменного разложения) является желтоватый нитрат, образующийся по реакции: $2Hg(NO_3)_2 + 4NH_4OH = 3NH_4NO_3 + (Hg_2N)NO_3 + 4H_2O$. Из различных солей катиона Hg_2N^+ наиболее известна коричневая иодистая, выпадающая в осадок при взаимодействии аммиака (или солей аммония) с щелочным раствором $K_2[HgI_4]$. Образование ее идет по уравнению: $NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3KOH = Hg_2NI + 7KI + 3H_2O$. Реакция эта используется для открытия аммиака.

61) *Галоидные* соли Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} представляют собой бесцветные (за исключением красной HgI_2) кристаллические вещества. Характеризующие их цифровые данные сопоставлены в приводимой ниже таблице (растворимость в молях на литр H_2O при обычных условиях). Молекулы $ЭГ_2$ (в парах) имеют линейную структуру. Характерные для них длины и силовые константы связей также включены в таблицу:

	$ZnГ_2$				$CdГ_2$				$HgГ_2$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Hr	I
Теплота образования, *ккал/моль* . .	183	99	78	50	167	93	75	48	95	55	41	25
Температура плавления, °С	875	326	394	446	1078	564	568	388	645	277	238	257
Растворимость	0,09	27	21	14	0,3	7	4	2,5	гидролиз	0,3	0,017	0,0001
Температура кипения, °С	1500	722	656	624	1750	980	847	741	650	304	319	354
d (ЭГ) в парах, Å	1,81	2,05	2,21	2,38	1,97	2,21	2,37	2,55		2,29	2,41	2,59
k (ЭГ)		2,7	2,3	1,8		2,3	1,9	1,6		2,7	2,3	1,8

Помимо мономерных молекул $ЭГ_2$, в парах содержатся, по-видимому, и их димеры.

62) Из характерных особенностей отдельных солей следует прежде всего отметить очень высокую растворимость (рис. XII-72) и чрезвычайную гигроскопичность галогенидов цинка, быстро расплывающихся на воздухе (за исключением малорастворимого фторида, для которого характерен кристаллогидрат $ZnF_2 \cdot 4H_2O$). В противоположность остальным галидам ртути HgF_2 имеет ионную решетку [типа CaF_2 с $d(HgF) = 2{,}40$ Å] и для нее известен кристаллогидрат $HgF_2 \cdot 2H_2O$. В растворе она подвергается далеко идущему гидролизу. Электролитическая диссоциация $HgCl_2$ протекает почти исключительно по схеме $HgCl_2 \rightleftarrows ClHg^+ + Cl'$ (с частичным связыванием Cl' в комплексы $HgCl_3'$ и $HgCl_4''$) и имеет место лишь в незначительной степени (порядка 0,1% от общего числа растворенных молекул $HgCl_2$). В связи с этим гидролиз ее тоже мал (но раствор все же имеет кислую реакцию).

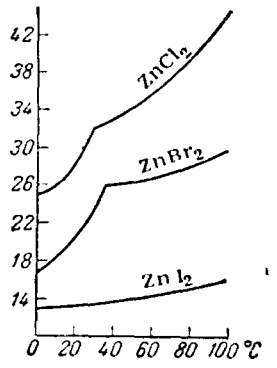


Рис. XII-72. Растворимость галидов цинка (*моль/л* H_2O).

63) Хлорная ртуть является плохим проводником электричества не только в растворе, но и в расплавленном состоянии (электропроводность приблизительно в 200 тыс. раз меньше, чем у расплавленного NaCl). Электропроводность расплавов $HgCl_2$ и других галидов ртути обусловлена, по-видимому, их незначительной диссоциацией по схеме: $2HgГ_2 \rightleftarrows HgГ^+ + HgГ_3^-$ (для $HgBr_2$ дается степень диссоциации $2 \cdot 10^{-3}$).

64) Расплавленная $HgBr_2$ хорошо растворяет многие неорганические и органические вещества. Как растворитель она по своему общему характеру похожа на воду и может служить средой для протекания химических процессов, в том числе «реакций нейтрализации» (ср. IX § 2 доп. 5), например, по схеме: $2KBr$ («основание») $+ Hg(ClO_4)_2$ («кислота») $= 2KClO_4$ (соль) $+ HgBr_2$ (растворитель). Аналогичные реакции изучались и в расплавленной $HgCl_2$. Критическая температура $HgBr_2$ равна 738 °C.

65) Интересны данные по распределению бромидов щелочных металлов между практически не смешивающимися расплавами $HgBr_2$ и $LiNO_3$. Оказалось, что при условиях опыта (температура 254 °C, концентрация MBr 0,66 мол.%) коэффициент распределения изменялся по ряду 0,065 (Na), 0,98 (K), 2,54 (Rb), 7,10 (Cs). Повышение перехода в слой $HgBr_2$ с ростом радиуса катиона обусловлено, по-видимому, увеличением устойчивости комплексов $MHgBr_3$.

66) Выше 131 °C красная форма иодной ртути переходит в неустойчивую при обычных условиях желтую (теплота перехода составляет 0,64 *ккал/моль*). Несколько более устойчива желтая HgI_2, полученная быстрым разбавлением водой спиртового раствора иодной ртути. В отличие от аналогичных по окраскам форм окиси ртути (доп. 49) изменение цвета связано здесь с перестройкой кристаллической структуры. При нагревании HgI_2 легко возгоняется в виде бесцветного пара. Его быстрым охлаждением под уменьшенным давлением может быть, по-видимому, получена третья — белая — форма иодной ртути (легко переходящая в красную).

67) Вторые константы диссоциации рассматриваемых галидов в водном растворе сопоставлены ниже:

ZnF·	ZnCl·	ZnBr·	ZnI·	CdF·	CdCl·	CdBr·	CdI·	HgCl·	HgBr·	HgI·
0,1	1,5	4,0	20	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-13}$

Как видно из приведенных данных, при переходе от цинка к ртути они изменяются не только количественно, но и качественно (с разным ходом по ряду галогенов).

68) Очень высокой прочностью связи Hg—I обусловлена способность ртути вытеснять водород из раствора HI (ср. VII § 5 доп. 15). Другим следствием прочности связей Hg—Г является растворимость окиси ртути в растворах щелочных галидов

с освобождением соответствующего количества щелочи (в меньшей степени то же относится к CdO). Так, при взбалтывании HgO с нормальным раствором КГ выход КОН составляет (%): 0,24 (Cl), 6,4 (Br), 76 (I). Наконец, третьим следствием могут быть осложнения при анализах. Например, добавление NaCl к раствору $AgNO_3$, одновременно содержащему $Hg(NO_3)_2$, может не вызвать образования осадка AgCl, т. е. серебро останется не открытым.

69) Галиды рассматриваемых элементов (кроме фторидов) более или менее хорошо растворимы в некоторых органических растворителях. Например, 100 *г* насыщенного при 25 °С эфирного раствора $ZnBr_2$ содержат 69 *г* этой соли; из него могут быть выделены два довольно устойчивых эфирата — $ZnBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (ниже +4 °С) и $ZnBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ (ниже +16 °С).

Галиды кадмия в общем растворимы гораздо хуже, причем по ряду Cl—Br—I растворимость их быстро возрастает. Для наиболее растворимого CdI_2 имеются следующие данные (*г* на 100 *г* растворителя при обычных условиях):

CH_3OH	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	CH_3COOCH_3	C_6H_6
154	74	0,14	25	0,05

Напротив, у галидов ртути по ряду Cl — Br — I растворимость уменьшается. Например, в ацетоне растворимость составляет 55 ($HgCl_2$), 34 ($HgBr_2$) и 3 (HgI_2) *г* в 100 *г* раствора при 25 °С. В диоксановых растворах для галидов ртути были найдены дипольные моменты 1,43 (Cl), 1,53 (Br), 1,67 (I), а в бензольных — 1,23 (Cl) и 0,95 (Br). Так как сами по себе молекулы $HgГ_2$ неполярны, это прямо указывает на наличие их взаимодействия с растворителями.

70) Комплексообразование с соответствующими галоидными солями других металлов мало характерно для фторидов Zn, Cd, Hg (известны главным образом производные цинка, например $KZnF_3$ и $BaZnF_4$). Напротив, оно характерно для их хлоридов, бромидов и иодидов, причем тенденция к комплексообразованию возрастает для Cd и Hg по ряду Cl — Br — I, а для Zn — по обратному ряду. Образующиеся комплексные соли отвечают общим формулам от $M[ЭГ_3]$ до $M_4[ЭГ_6]$, где M — одновалентный металл.

Практически важной из них, помимо светло-желтой $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$, является $Ba[HgI_4] \cdot 5H_2O$: водные растворы этой красноватой соли могут иметь плотность до 3,5 *г/см*^{3} и находят применение для разделения минералов (по их плотности). В виде кристаллогидратов были получены и отдельные свободные кислоты — $H[HgI_3] \cdot 4H_2O$, $H_2[HgCl_4] \cdot 3H_2O$. Полные константы нестойкости комплексных ионов $[CdГ_4]''$ и $[HgГ_4]''$ сопоставлены ниже:

$CdCl_4''$	$CdBr_4''$	CdI_4''	$HgCl_4''$	$HgBr_4''$	HgI_4''
$9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-30}$

Для констант диссоциации по схеме $MCdCl_4' \rightleftharpoons M^+ + CdCl_4''$ (в 4 *М* растворе $LiClO_4$) были найдены значения: 2,0 (Na), 0,8 (K), 0,6 (Rb), 0,4 (Cs). Такое повышение прочности связи в ряду Na—Cs обусловлено, по-видимому, уменьшением энергий гидратации катионов по тому же ряду (V § 8 доп. 21).

71) Из производных с более высоким координационным числом наиболее интересен желтый комплекс $Ag_4[HgBr_6]$. Повышение координационного числа центрального атома сопровождается увеличением длин связей Э—Г. Например, d(ZnCl) в $[ZnCl_4]^{2-}$ равно 2,25 Å (против 2,05 Å в $ZnCl_2$), d(HgI) в $[HgI_4]^{2-}$ равно 2,78 (против 2,59 в HgI_2), а d(CdCl) в $[CdCl_6]^{4-}$ равно 2,53 (против 2,21 в $CdCl_2$).

72) Для некоторых солей Cd (отчасти также Zn и Hg) характерно образование аутокомплексов (по схеме, например: $3CdI_2 \rightleftarrows Cd[CdI_3]_2$), сильно понижающее концентрацию ионов Cd^{++}. Такое аутокомплексообразование частично происходит даже в очень разбавленных растворах. Так, при равной 0,01 *М* общей концентрации $CdГ_2$

имеет место следующее распределение кадмия по отдельным формам нахождения (%):

	Cd^{++}	$CdГ^{+}$	$CdГ_2$	$[CdГ_3]'$	$[CdГ_4]''$
Cl	41,0	56.0	3,9	0,05	0,002
Br	32,8	60.5	6,5	0,16	0,007
I	23,1	66.5	6,9	0,45	0,02

73) Наиболее разнообразное и обширное практическое применение из галидов цинка и его аналогов находят $ZnCl_2$ и $HgCl_2$. Хлористый цинк применяется при ситцепечатании, в промышленности органических красителей и т. д. Быстро твердеющая смесь ZnO с концентрированным раствором $ZnCl_2$ (ср. § 1 доп. 24) является основой обычных зубных цементов. Она может быть использована также в качестве замазки (объем которой при затвердевании не изменяется). Из многочисленных оксохлоридов цинка лучше других изучен отвечающий составу $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$.

Хлорная ртуть используется в качестве антисептика и находит применение в различных других областях. При хранении на свету в контакте с воздухом она постепенно разлагается по уравнению: $4HgCl_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2 + 4HCl + O_2$. Фторная ртуть применяется при фторировании органических соединений, бромная — как катализатор при некоторых синтезах. Иодная ртуть часто вводится в состав мазей, предназначенных для лечения кожных заболеваний.

74) Крепкие растворы галидов цинка имеют отчетливо выраженную кислую реакцию, обусловленную образованием с водой комплексных кислот типа $H[ZnГ_2OH]$ или $H_2[ZnГ_2(OH)_2]$. На этом основано, в частности, применение «травленой» цинком соляной кислоты (т. е. по существу концентрированного раствора $ZnCl_2$) при пайке металлов для освобождения их поверхности от окислов. Это осуществляется в результате реакции, например, по схеме: $FeO + H_2[ZnГ_2(OH)_2] = Fe[ZnГ_2(OH)_2] + H_2O$, причем поверхность самого металла не затрагивается. При последующем нагреве места спая вода испаряется и металл покрывается расплавленной солью, которая предохраняет его от окисления, обеспечивая тем самым хороший контакт с припоем.

75) Концентрированный раствор хлористого цинка растворяет клетчатку. На этом основано его использование в производстве *пергамента*.

До широкого освоения в Европе бумаги ее роль играл пергамент, изготовлявшийся из кожи молодых животных (телят, ягнят). Изобретателем бумаги считается Тсаи Лун (105 г. и. э.). В восьмом веке искусство ее изготовления было освоено арабами и затем от них перешло в Европу. Первая европейская бумажная фабрика была основана в 1189 г., но еще долго после этого применялся главным образом пергамент.

В настоящее время такой животный пергамент употребляется почти исключительно для обтягивания барабанов. Напротив, довольно широко используется (для завертывания съестных припасов и т. д.) растительный пергамент — бумага, характеризующаяся полупрозрачностью, непроницаемостью для воздуха, большой механической прочностью и устойчивостью по отношению к воде, разбавленным кислотам и щелочам. Для выработки растительного пергамента непроклеенную бумагу подвергают кратковременной обработке концентрированным раствором хлористого цинка (или крепкой серной кислотой), что ведет к частичному разложению поверхностных слоев клетчатки с заполнением продуктами разложения пор бумаги. Последнюю затем тщательно промывают водой и обрабатывают раствором глицерина (для придания пергаменту мягкости и гибкости).

76) Простейшим путем растительный пергамент можно получить, опустив на 8—10 *сек* фильтровальную бумагу в холодную смесь концентрированной серной кислоты с водой (4 : 1 по объему; лять кислоту в воду, а не наоборот!). Вынув бумагу, нужно ее тотчас же тщательно промыть (водой, слабым раствором аммиака и вновь водой), а затем высушить.

77) Хорошо растворимая в воде бесцветная комплексная соль $K_2[HgI_4]$ входит в состав ртутно-иодидного электрода, который применяется иногда вместо водородного (V § 8 доп. 3). Для его изготовления на слой ртути наливают насыщенный раствор KCl, в 100 *мл* которого содержится 4,2 *г* KI и 1,3 *г* HgI_2. При анодном

процессе на таком электроде ртуть переходит в раствор с образованием $K_2[HgI_4]$, а при катодном — происходит разряд комплексного иона с выделением металлической ртути. Если поверхность последней достаточно велика, то электрод практически не поляризуется. Его потенциал относительно нормального водородного составляет +0,02 *в*.

78) При наличии в растворе одновременно двух малодиссоциированных галидов ртути между ними происходит частичное обменное взаимодействие с образованием смешанных солей. Так, с помощью ультрафиолетовой спектроскопии было показано, что в 0,001 *М* растворе $HClO_4$ константы равновесия реакций по схеме $HgГ_2 + HgГ'_2 \rightleftarrows 2HgГГ'$ равны 14 (ClBr), 22 (ClI) и 12 (BrI).

79) Известен ряд имеющих определенный состав оксохлоридов ртути — $2HgCl_2 \cdot HgO$ (бесцветный), $HgCl_2 \cdot 2HgO$ (черный), $HgCl_2 \cdot 3HgO$ (желтый), $HgCl_2 \cdot 4HgO$ (красный или черный). Все они могут быть получены растворением HgO в кипящем растворе $HgCl_2$ и последующей кристаллизацией. Наиболее изучен из них первый, строение которого отвечает формуле $[O(HgCl)_3]Cl$ с почти плоским катионом $[O(HgCl)_3]^+$, характеризующимся следующими параметрами: $d(OHg) = 2{,}05$, $d(HgCl) = 2{,}30$ Å, $\angle HgOHg = 119°$, $\angle OHgCl = 176°$. Он является, следовательно, оксониевым соединением, содержащим в своем составе трехковалентный кислород (VI § 3 доп. 11). Известны и другие производные радикала HgCl, например $P(HgCl)_3$ и $C_5(HgCl)_6$. Последнее представляет собой продукт замещения на HgCl всех водородов циклопентадиена (X § 2 доп. 34).

80) К галидам близки по химическому характеру цианистые соли цинка и его аналогов $[Э(CN)_2]$. Все они образуются при взаимодействии в растворе ионов $Э^{··}$ и CN' (без избытка), причем малорастворимые цианиды Zn (0,005 *г/л*) и отчасти Cd (17 *г/л*) выпадают в виде белых осадков. Цианистый цинк отличается высокой термической устойчивостью (разлагается лишь около 800 °C). Бесцветные кристаллы цианистой ртути довольно хорошо растворимы в воде (100 *г/л* при обычных условиях). Они слагаются из бесконечных цепей, в которых отдельные молекулы соединены друг с другом длинными электростатическими связями N—Hg (рис. XII-73), что ведет к некоторому отклонению валентного угла при атоме ртути от 180°. Для силовых констант валентных связей даются значения $\kappa(HgC) = 2{,}7$ и $\kappa(CN) = 17{,}3$.

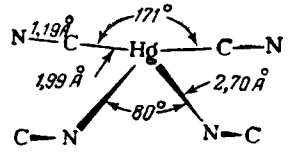


Рис. XII-73. Участок структуры кристалла.

81) С цианистыми солями ряда других металлов цианиды Zn, Cd и Hg образуют комплексные соединения, большей частью хорошо растворимые в воде и отвечающие формулам $M_2[Э(CN)_4]$ и $M(Э(CN)_3]$. Для ртути характерен также ряд смешанных комплексных солей типа $M^I[Hg(CN)_2X]$, где X — одновалентный анион. Цианистые комплексы ртути гораздо устойчивее кадмиевых и цинковых, как это видно из значений полных констант диссоциации ионов $[Э(CN)_4]''$, равных $2 \cdot 10^{-17}$ (Zn), $5 \cdot 10^{-19}$ (Cd) и $4 \cdot 10^{-42}$ (Hg). Из силовых констант в ионе $[Hg(CN)_4]^{2-}$ — $\kappa(HgC) = 1{,}9$ и $\kappa(CN) = 17{,}0$ — первая существенно, а вторая лишь немного меньше, чем в молекуле $Hg(CN)_2$. В концентрированных растворах KCN появляются ионы $[Hg(CN)_5]'''$ и $[Hg(CN)_6]''''$, т. е. координационное число ртути способно повышаться до шести.

82) Ион $[Zn(CN)_4]^{2-}$ имеет форму тетраэдра с атомом цинка в центре [$d(ZnC) = 2{,}02$, $d(CN) = 1{,}16$ Å]. Интересные результаты дало изучение структуры кристалла $K[Zn(CN)_3] \cdot 2{,}5H_2O$. Оказалось, что атомы цинка в нем не равноценны: половина из них октаэдрически окружена группами CN со связями через углерод, а другая половина тетраэдрически координирована такими же группами со связями через азот (ионы калия и молекулы кристаллизационной воды располагаются в пустотах решетки). Отсюда следует, что твердое состояние рассматриваемого комплекса точнее формулируется как $K_2Zn[Zn(CN)_6] \cdot 5H_2O$. Однако при химических взаимодействиях все атомы цинка равноценны и раствор содержит ионы $[Zn(CN)_3]'$. Следовательно, химическую природу вещества правильно выражает формула $K[Zn(CN)_3)] \cdot 2{,}5H_2O$.

83) Так как электролитическая диссоциация $Hg(CN)_2$ ничтожно мала, последняя образуется даже при минимальных концентрациях ионов CN'. Интересным следствием этого является, в частности, используемая для объемного определения синильной кислоты реакция по уравнению $2HCN + HgCl_2 = Hg(CN)_2 + 2HCl$, представляющая собой полное обращение обычного хода обменных реакций (V § 6): слабая кислота выделяет сильную из ее соли. Этим же обусловлено растворяющее действие солей Hg^{2+} на многие нерастворимые в воде цианиды (например, AgCN). Вместе с тем сероводород все же осаждает ртуть из раствора ее цианида. При нагревании выше 320 °C $Hg(CN)_2$ распадается на ртуть и циан.

84) Разбавленные (0,01—0,02%) растворы цианової ртути находят медицинское использование (промывания, примочки). Ее насыщенный раствор способен растворять окись ртути с образованием оксоцианида $Hg(CN)_2 \cdot HgO$. Белые кристаллы этого соединения слагаются из молекул, строение которых отвечает формуле $O(HgCN)_2$ с параметрами $d(OHg) = 2{,}15$, $d(HgC) = 2{,}02$, $d(CN) = 1{,}21$ Å. При взаимодействиях в растворе $Hg(CN)_2$ и $HgГ_2$ устанавливается равновесие между ними и смешанными молекулами $HgГ(CN)$. Константы такого равновесия — $[HgГ(CN)]^2/[HgГ_2][Hg(CN)_2]$ — равны соответственно 8,5 (Cl), 1,9 (Br), 0,11 (I). Почти такие же значения они имеют и в диоксановой среде.

85) Роданиды рассматриваемых элементов — $ЭРод_2$, где Род — роданидная группа (связанная с Zn через азот, а с Cd и Hg — через серу) — представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Молекула $Hg(SCN)_2$ характеризуется следующими структурными данными: $d(HgS) = 2{,}38$, $d(SC) = 1{,}62$, $d(CN) = 1{,}18$ Å, $\angle SHgS = 180°$, $\angle HgSC = 98°$. Для констант диссоциации ионов $ZnNCS^+$ и $CdSCN^+$ даются значения 0,3 и 0,05. При поджигании сухой родановой ртути начинает идти экзотермическая реакция ее разложения (X § 1 доп. 160).

Для комплексных роданидов Zn, Cd и Hg наиболее характерен тип $M_2ЭРод_4$. Большинство из них хорошо растворимо в воде. Полные константы диссоциации комплексного аниона равны соответственно $5 \cdot 10^{-2}$ (Zn), $4 \cdot 10^{-3}$ (Cd) и $2 \cdot 10^{-22}$ (Hg). Следовательно, анион $[Hg(SCN)_4]''$ несравненно устойчивее двух других. Из производящихся от него солей малорастворимы, в частности, $Zn[Hg(SCN)_4]$ [ПР $= 3 \cdot 10^{-8}$) и $Cd[Hg(SCN)_4]$ (ПР $= 4 \cdot 10^{-6}$). В виде желтых кристаллов была выделена и соответствующая свободная кислота — $H_2[Hg(SCN)_4]$.

86) Получаемый взаимодействием растворов $Cd(NO_3)_2$ и NaN_3 желтый азид кадмия — $Cd(N_3)_2$ — при ударе не взрывается. Напротив, белый азид двухвалентной ртути — $Hg(N_3)_2$ — очень взрывчат. Имеется указание на различие его структуры в зависимости от способа получения (из HgO и HN_3 или $HgCl_2$ и NaN_3). Для цинка известен комплексный азид состава $[N(C_2H_5)_4][Zn(N_3)_4]$.

87) Исходя из $ЭI_2$ и $LiAlH_4$ были получены твердые белые гидриды $ЭH_2$ цинка и его аналогов [в качестве промежуточных продуктов при этом образовывались нестойкие аланаты $Э(AlH_4)_2$]. Из них ZnH_2 устойчив в сухом воздухе и разлагается на элементы лишь около 90 °C, тогда как для CdH_2 температура начала разложения лежит при —20 °C, а HgH_2 неустойчив уже выше —125 °C. Гидрид цинка легко окисляется, нерастворим в эфире, а водой медленно разлагается по схеме $ZnH_2 + 2H_2O = 2H_2 + Zn(OH)_2$. При его получении взаимодействием ZnI_2 с LiH в эфирной среде может образоваться и смешанный гидронодид — ZnHI (также нерастворимый в эфире).

88) Малорастворимый в эфире белый бораиат цинка — $Zn(BH_4)_2$ — может быть получен обменным разложением $ZnCl_2$ с $LiBH_4$ (или взаимодействием взвешенного в эфире ZnH_2 с B_2H_6). Известен и смешанный хлороборанат $Zn(Cl)BH_4$. Интересно, что устойчивый до 85 °C боранат цинка при дальнейшем нагревании распадается непосредственно на элементы (без отщепления бораиа). Боранат кадмия медленно разлагается подобным же образом при обычной температуре.

89) Безводные нитраты цинка и его аналогов могут быть получены, в частности, взаимодействием металлов с N_2O_5. Интересно, что по некоторым их свойствам ртуть стоит ближе к цинку, чем к кадмию. Например, известны $Zn(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$ и

$Hg(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$, тогда как $Cd(NO_3)_2$ с N_2O_4 не соединяются. Нитраты цинка и ртути слегка летучи в вакууме.

Для кристаллогидратов этих солей характерны составы $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Все три нитрата хорошо растворимы в воде и нормально диссоциированы, причем соль ртути подвергается очень сильному гидролизу. Комплексообразование с нитратами других металлов для них не характерно. Нитрат ртути служит исходным продуктом для получения ряда других соединений этого элемента.

90) Нитриты элементов подгруппы цинка $[Э(NO_2)_2]$ малоустойчивы и в растворе подвергаются сильному гидролизу. Значительно устойчивее их комплексные соли с нитритами щелочных металлов типа $M_2[Э(NO_2)_4]$. По ряду Zn — Cd — Hg устойчивость этих солей возрастает.

91) В виде кристаллогидратов $Э(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$ известны довольно устойчивые хлориты цинка и кадмия. Растворимость первой из этих солей (51 *г/л* при 1 °С и 104 — при 70 °С) значительно больше, чем второй (4,9 *г/л* при 1 °С и 14,3 — при 70 °С). Взаимодействием растворов $NaClO_2$ и $Hg(NO_3)_2$ был получен красный осадок $Hg(ClO_2)_2$.

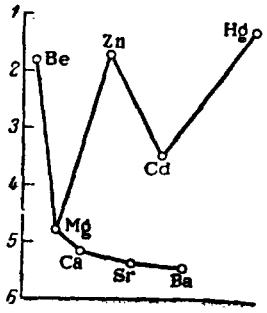


Рис. XII-74. Значения pH в растворах перхлоратов.

92) Для всех трех элементов известны соли кислот $HГO_3$ (большинство — в виде кристаллогидратов). Хлораты и броматы Zn и Cd растворимы очень хорошо, иодаты обоих элементов и соли ртути — значительно хуже. Рентгеноструктурное исследование $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ показало, что вся кристаллизационная вода связана в комплексном катионе $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$.

93) Для очень хорошо растворимых в воде (и спирте) перхлоратов цинка и его аналогов характерны кристаллогидраты $Э(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Константы диссоциации ионов $ZnClO_4^+$ и $CdClO_4^+$ равны соответственно $4 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-2}$. В отличие от растворов ртутных солей других сильных кислот раствор $Hg(ClO_4)_2$ остается прозрачным даже при значительных его разбавлениях. Зависимость pH одномолярных растворов перхлоратов $Э(ClO_4)_2$ от природы элемента II группы показана на рис. XII-74.

94) Бесцветные сульфаты Zn, Cd и Hg хорошо растворимы в воде и из растворов выделяются при обычных условиях в виде кристаллогидратов: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ («цинковый купорос»), $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ и $HgSO_4 \cdot H_2O$. Растворимость $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ при 25 °С равна соответственно 57 и 77 *г* на 100 *г* H_2O, а их константы диссоциации в растворах оцениваются одинаковым значением $5 \cdot 10^{-3}$. При нагревании от 120 до 250 °С (под давлением) растворимость $ZnSO_4$ снижается от 53,4 до 1,6 *г* на 100 *г* H_2O.

Взаимодействие $HgSO_4$ с большим количеством воды сопровождается осаждением основных солей, из которых желтая (при нагревании краснеющая) $HgSO_4 \cdot 2HgO$ была известна Парацельсу. Строение этой основной соли отвечает, вероятно, формуле $[Hg(OHg)_2]SO_4$. При нагревании безводной $HgSO_4$ она желтеет, краснеет и затем около 500 °С разлагается по схеме: $HgSO_4 = Hg + SO_2 + O_2$. Термический распад сульфатов кадмия и цинка протекает лишь при более высоких температурах и идет через образование основных солей.

Сульфаты Zn и Cd образуют комплексные соединения типа шенитов — $M_2[Э(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ — и более сложные, тогда как для ртути характерны последние, например $K_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$. Аутокомплексообразование в растворе [по типу $2ЭSO_4 \rightleftharpoons Э[Э(SO_4)_2]$ для сульфатов Zn и его аналогов значительно менее характерно, чем для их галоидных солей.

Цинковый купорос является важнейшей технической солью цинка и служит обычно исходным продуктом для получения остальных соединений этого элемента. Гидролиз его в растворе сравнительно невелик (не превышает 0,2%). Непосредственно цинковый купорос применяется в промышленности минеральных красок, в медицине (глаз-

ные каплн) и т. д. Сульфат ртути является хорошим катализатором некоторых органических реакций.

95) Бесцветные тиосульфаты $ЭS_2O_3$ цинка и кадмия хорошо растворимы в воде, но сравнительно малодиссоциированы (константы диссоциации равны соответственно $4 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$) и малоустойчивы. Аналогичное соединение ртути начинает распадаться по схеме $HgS_2O_3 = HgS + SO_3$ уже в момент образования. Для всех трех элементов характерны тносульфатные комплексы. Были получены, напрнмер, $K_2[Zn(S_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ и $K_6[Hg(S_2O_3)_4]$. По ряду Hg — Cd — Zn устойчивость аналогичных комплексных нонов уменьшается. Так, константы нестойкостн $[Hg(S_2O_3)_2]''$ и $[Cd(S_2O_3)_2]''$ равны соответственно $4 \cdot 10^{-30}$ и $4 \cdot 10^{-7}$.

96) Сульфиты Zn и его аналогов — $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$, $CdSO_3 \cdot 2H_2O$ и $HgSO_3$ — малорастворимы в воде, но растворимы в растворах сульфнтов щелочных металлов. Растворение обусловлено образованием комплексных солей, из которых некоторые, например $K_2[Hg(SO_3)_2] \cdot H_2O$, были получены в твердом состоянии. Для констант нестойкости ионов $[Hg(SO_3)_2]''$ н $[Cd(SO_3)_2]''$ даются значения соответственно $9 \cdot 10^{-25}$ и $6 \cdot 10^{-8}$. Ртутные комплексы этого типа устойчивы в щелочной среде, но разлагаются кислотами. В водном растворе они очень медленно распадаются по схеме: $[Hg(SO_3)_2]'' = Hg + SO_4'' + SO_2$. Термический распад $CdSO_3$ становится заметным примерно с 350 °С. Наряду с основной реакцией $CdSO_3 = CdO + SO_2$, прн этом частнчно происходит дисмутации по схеме $4CdSO_3 = 3CdSO_4 + CdS$.

97) Нормальные карбонаты ($ЭCO_3$) известны для Zn н Cd. Они представляют собой белые, нерастворимые в воде вещества, при нагревании довольно легко отщепляющие CO_2 (давление диссоциации достигает 760 *мм рт. ст.* соответственно при 297 илн 357 °С). Существование $HgCO_3$ находится под сомнением, но известны основные карбонаты ртути — коричневый $HgCO_3 \cdot 2HgO$ и желтый $HgCO_3 \cdot 3HgO$. Сообщалось также о получении устойчивых лишь при низких температурах бикарбонатов $Э(HCO_3)_2$ всех трех элементов.

98) Ортосиликаты цинка и кадмия — Zn_2SiO_4 (т. пл. 1509) и Cd_2SiO_4 (1252 °С) практически нерастворимы в воде. Они находят использование прн изготовлении светящихся составов для люминесцентных ламп. Цинковая соль изредка встречается в прнроде (минерал виллемит).

99) Нормальные фосфаты Zn, Cd и Hg практически нерастворимы в воде. Известны также пиро- и метафосфаты. Производные цинка характернзуются следующими температурами плавления (°С): 1060 $[Zn_3(PO_4)_2]$, 1017 $(Zn_2P_2O_7)$, 872 $[Zn(PO_3)_2]$.

100) Растворимость в воде оксалатов $ЭC_2O_4$ очень мала (*г/л*): 0,008 (Zn), 0,03 (Cd) и 0,1 (Hg). Для Zn и Cd характерны кристаллогидраты $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$. Константы диссоциации ZnC_2O_4 н CdC_2O_4 равны соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-4}$. Производящиеся от них комплексные оксалаты прнадлежат главным образом к типу $M_2[Э(C_2O_4)_2]$, где M — одновалентный металл. Оксалат ртутн светочувствителен.

101) Ацетаты $Э(CH_3COO)_2$ цинка и его аналогов легкорастворимы в воде. Из растворов они выделяются с $2H_2O$ (Zn), $3H_2O$ (Cd) или в безводном состоянии (Hg). Для констант диссоциации нонов CH_3COOZn^+ и CH_3COOCd^+ дается практически одинаковое значение $2 \cdot 10^{-2}$, а полная константа диссоциации $Hg(CH_3COO)_2$ равна $4 \cdot 10^{-9}$, т. е. соль эта диссоциирована несравненно меньше двух других. Безводные ацетаты цинка и кадмия плаяются соответственно при 242 и 256 °С, тогда как $Hg(CH_3COO)_2$ около 180 °С разлагается. Ацетат ртути светочувствителен.

102) Перегонкой ацетата цинка под высоким вакуумом может быть получен кристаллический основной ацетат этого элемента — $[OZn_4(CH_3COO)_6]$. По строению он подобен аналогичному соединению бериллия (§ 1 доп. 60) и характеризуется следующими параметрами: $d(OZn) = 1{,}96$, $d(ZnO) = 1{,}98$, $d(OC) = 1{,}24$, $d(CC) = 1{,}55$ Å, $\angle OCO = 125°$. Вещество это плавится при 252 °С (по другим данным, при 272); оно несколько растворнмо в хлороформе (1,6), бензоле (0,60) и толуоле (0,15 *г* на 100 *мл*). В воде основной ацетат цинка нерастворим, но гидролизуется ею гораздо быстрее аналогичного соединения бериллия. Обусловлено это, по-видимому, менее полным

экранированием цинка соседними атомами из-за значительно бо́льших размеров Zn^{2+} (0,83) по сравнению с Be^{2+} (0,34 Å).

103) Ацетилацетоиаты $Э(C_5H_7O_2)_2$ известны для всех трех элемеитов. По своему общему характеру они похожи на аиалогичное соединение бериллия (§ 1 доп. 62), ио значительно лучше растворимы в воде. Заметный их гидролиз иаблюдается ляшь при нагревании. По ряду Zn — Cd — Hg растворимость и в воде, и в органических растворителях уменьшается. Лучше изученный $Zn(C_5H_7O_2)_2$ плавится при 138 °C и под уменьшенным давлением перегоияется без разложеиия. Для циика известно и циклопентадиенильное производное — $Zn(C_5H_5)_2$.

104) *Сульфиды* Zn и его аналогов встречаются в виде природных минералов. Непосредственио они потребляются главным образом в качестве минеральиых красок. Их теплоты образоваиия из элементов и эиергии кристаллических решеток равиы соответствеиио (*ккал/моль*): 46 и 865 (ZnS), 36 и 813 (CdS), 14 и 854 (HgS). Чистый ZnS (т. возг. 1182 °C) белого цвета, а CdS (т. пл. 1475 при 10 *атм* давл.) в зависимости от способа получения имеет желтую, ораижевую или красную окраску. При осаждеиии сероводородом из растворов солей ои обычно выделиется в виде лимоиио-желтого осадка. Образованию красной формы благоприятствуют нагревание и повышеииая кислотность среды. Известен и устойчивый лишь ниже —50 °C гидросульфид кадмия — $Cd(SH)_2$.

105) Сернистая ртуть известна в двух формах — черной (плотность 7,7) и красной (8,1 *г/см*³). Первая имеет структуру типа ZnS (рис. XII-12), а кристаллы второй слагаются из бесконечных цепей типа —Hg—S—Hg—S— [с параметрами $d(HgS) = 2{,}36$ Å, $\angle HgSHg = 105°$, $\angle SHgS = 172°$]. В природе преимущественно встречается устойчивая ниже 386 °C красная форма (минерал киноварь), а при реакциях в растворах обычно осаждается менее устойчивая черная форма HgS (ср. VII § 2 доп. 73). Переход ее в красную слабо экзотермичен (1 *ккал/моль*), ио сам по себе с заметной скоростью протекает лишь выше 200 °C. Он может быть значительно ускореи растиранием черной формы с раствором полисульфида щелочного металла и быстро осуществляется в результате возгонки HgS (т. возг. 580 °C). Тот же переход происходит под действием высоких давлений. Иитересно, что сжимаемость красной формы HgS, иесмотря иа ее меньший объем, примерно вдвое больше, чем черной.

106) Растворимость ZnS, CdS и HgS в воде очень мала — для ПР даются зиачения соответственно $1 \cdot 10^{-24}$, $8 \cdot 10^{-27}$ и $2 \cdot 10^{-52}$. Параллельно с растворимостью в воде изменяется и растворимость в кислотах: ZnS нерастворим в уксусной кислоте, ио растворим уже в сильио разбавленной соляной, CdS — только в достаточно крепкой, а HgS — лишь в кипящей концентрированной HCl. Гораздо лучшим растворителем для HgS является иодистоводородная кислота.

107) Исходя из найденного электрохимическим путем значения ПР, растворимость сернистой ртути равиа $\sqrt{2 \cdot 10^{-52}} = 1{,}4 \cdot 10^{-26}$ *моль/л*, т. е. $1{,}4 \cdot 10^{-26} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$ молекул в литре или 1 молекуле в 120 литрах. Очевидно, что подобные величины лишены реального физического смысла. Непосредствеино измереииая растворимость HgS оказалась равной $3 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*, т. е. $2 \cdot 10^{15}$ молекул в литре. Это соответствует одной молекуле HgS (включая возможные продукты ее гидролиза) иа 15 миллиардов молекул H_2O.

108) Хотя ZnS используется в качестве основы белой минеральной краски и как таковой, одиако чаще применяют для этой цели его тесную смесь с $BaSO_4$ — т. и. литопои. Последний получают взаимодействием по схеме: $ZnSO_4 + BaS = BaSO_4\downarrow + ZnS\downarrow$. Литопон не ядовит и ие темнеет от действия H_2S. Однако ои обладает сравиительио небольшой кроющей способностью и иа свету постепенно темиеет (из-за разложеиия ZnS ультрафиолетовыми лучами). В связи с развитием пронзводства титановых белил потреблеине литопона сокращаетсн.

109) Прокаливая аморфный сернистый циик в токе H_2S (в присутствии небольших количеств хлоридов щелочных металлов или магния), его можно перевести в кристаллическое состояние. Если приготовление кристаллического ZnS велось в присут-

ствии следов Cu (1 : 10 000) или некоторых других металлов, то он приобретает способность к фосфоресценции (§ 3 доп. 86), т. е. после предварительного освещения светится в темноте. Кроме того (и в отличие от сульфидов щелочноземельных металлов), такой кристаллический ZnS светится также под действием рентгеновских лучей и излучения радиоактивных веществ. На этом основано применение покрытых им экранов при работе с радиоактивными препаратами и в рентгенотехнике. Цвет свечения зависит от природы примененного в качестве активатора элемента: Cu дает желто-зеленое, Ag — синее, Mn — оранжевое и т. д.

110) Приготовленный в присутствии небольших количеств MnS (1 : 5000) кристаллический ZnS светится также под действием трения (т. н. триболюминесценция). На этом принципе может быть основано конструирование источников света, работающих за счет механической энергии (необходимое трение создается, например, путем вращения или встряхивания сосуда, содержащего соответствующие порошкообразные вещества).

111) Интересные новые области использования намечаются для монокристаллов CdS (являющихся полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2,4 *эв*). Оказалось, что работающий при охлаждении жидким гелием квантовый генератор на их основе способен возбуждаться быстрыми электронами (с энергией порядка 1 млн. *эв*) и давать излучение в очень широком диапазоне длин волн (от далекого инфракрасного до далекого ультрафиолетового). С другой стороны, обнаружилась возможность резкого усиления мощности проходящих сквозь кристалл CdS ультразвуковых волн за счет поглощения энергии одновременно возбуждаемых световых квантов. Монокристаллы CdS могут быть получены синтезом из элементов в газовой фазе (при температурах около 900 °C). Образцы с массой до 100 *г* были получены также из расплава (при 1500 °C под давлением Ar в 200 *ат*). Похожими на CdS свойствами обладают, по-видимому, ZnS и CdSe. Эффективные заряды атомов в кристаллах всех трех соединений близки к $\pm 0{,}7$ *е*.

112) От сернистых цинка и кадмия HgS отличается растворимостью в крепких растворах сульфидов щелочных металлов (но не аммония). Такое растворение обусловлено образованием комплексных сульфидов ртути, некоторые из которых были выделены и в твердом состоянии. Примером может служить $K_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$. Образованием в растворе аналогичной соли натрия пользуются иногда для извлечения киновари из содержащих ее горных пород. Сухим путем были получены тиоцинкаты $ЭZnS_2$ (где Э — Ba, Sr).

113) При обработке сернистой ртути горячей концентрированной серной кислотой она постепенно переходит в белое нерастворимое вещество состава $2HgS\cdot HgSO_4$. Так как при кипячении с водой оно частично отщепляет ионы SO_4'', но не дает ионов $Hg^{\cdot\cdot}$, его следует считать комплексным соединением, отвечающим формуле $[Hg(SHg)_2]SO_4$. Аналогичные комплексные производные иона Hg^{2+} с молекулами HgO, HgI_2, AgBr и др. во внутренней сфере образуются при растворении этих веществ в растворах перхлората ртути.

114) Подобные же соли общего типа $[Hg(SHg)_2]Г_2$, имеющие белый (Cl), бледно-желтый (Br) или оранжево-желтый (I) цвет, на свету более или менее ($I > Br > Cl$) быстро чернеют, а при длительном выдерживании в темноте или умеренном нагревании их первоначальный цвет восстанавливается. Причиной этого является, по-видимому, разрыв и последующее восстановление связей Hg—Г. Были также получены аналогичные по составу производные селена и теллура.

115) Сульфиды типа $ЭS_2$ (производные двусернистого водорода) описаны для ртути и цинка. Бесцветные, сильно преломляющие свет кристаллы HgS_2 могут быть получены при 250—300 °C по реакции $[Hg(SHg)_2]Cl_2 = Hg_2Cl_2\uparrow + HgS_2$. Выше 390 °C они с отщеплением серы переходят в HgS. Белый осадок ZnS_2 образуется по схеме $Zn^{\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = ZnS_2 + S_2O_6''$ при нагревании соли цинка с избытком крепкого раствора гипосульфита. Термическое разложение ZnS_2 начинается при 120 °C, но полностью он переходит в ZnS лишь выше 500 °C. Получающийся сульфид цинка очень чист. По-видимому, аналогичным путем может быть получен и CdS_2.

116) Селениды и теллуриды элементов подгруппы цинка, в общем, похожи на соответствующие сульфиды. Некоторые характеризующие их данные сопоставлены ниже:

	ZnSe	CdSe	HgSe	ZnTe	CdTe	HgTe
Цвет	желтый	красный	черный	красный	коричн.	черный
Теплота образования, *ккал/моль*	31	25	Н	29	24	3
Температура плавления, °С	возг. 2000	1240 (15 *атм*)	799	1239	1050	667

Для энергий кристаллических решеток селенидов даются значения (*ккал/моль*): 863 (Zn), 808 (Cd) и 867 (Hg). Большинство перечисленных соединений обладает полупроводниковыми свойствами. Например, ZnTe — полупроводник *p*-типа, а HgTe — *n*-типа. Халькогениды цинка и кадмия могут быть перекристаллизованы из расплавленного висмута, в котором растворимость их увеличивается с ростом температуры (и уменьшается по ряду: $ZnS > ZnSe > CdS > CdSe > ZnTe > CdTe$).

117) Теллурид ртути (HgTe) является редким примером соединений, образование которых из элементов связано с увеличением объема. На нем впервые удалось наблюдать химическое разложение вещества под действием только давления: при 15 тыс. *ат* происходит медленный распад HgTe на элементы.

118) С азотом цинк и его аналоги непосредственно не соединяются. Черные нитриды — Zn_3N_2 (теплота образования из элементов 5 *ккал/моль*) и малоустойчивый Cd_3N_2 (теплота образования —39 *ккал/моль*) — могут быть получены осторожным нагреванием их амидов (доп. 57). Нитрид цинка частично образуется также при нагревании цинковой пыли до 600 °С в токе аммиака. Водой оба нитрида разлагаются по схеме: $Э_3N_2+6H_2O=2NH_3+3Э(OH)_2$. Образующийся при взаимодействии HgI_2 и KNH_2 в жидком аммиаке темно-коричневый Hg_3N_2 сильно взрывчат. Нагреванием смеси Zn_3N_2 и Li_3N в токе аммиака был получен черный смешанный нитрид ZnNLi, менее устойчивый, чем аналогичное соединение магния (§ 1 доп. 67). Известны также очень неустойчивые нитридгалиды цинка — ZnNZnГ (где Г — Cl, I).

119) Из фосфидов рассматриваемых элементов известны серые Zn_3P_2 и Cd_3P_2, оранжевые ZnP_2 и CdP_2, темно-коричневый Hg_3P_2. Производные цинка и кадмия получают обычно синтезом из элементов. При нагревании фосфиды $ЭP_2$ легко разлагаются по схеме $3ЭP_2 = P_4\uparrow + Э_3P_2$. Теплоты образования Zn_3P_2 (т. пл. 1180 °С) и Cd_3P_2 (т. пл. 700) равны соответственно 55 и 27 *ккал/моль*. Оба они (в отличие от фосфидов $ЭP_2$) разлагаются разбавленной соляной кислотой. Обладающий в кристаллическом состоянии полупроводниковыми свойствами Zn_3P_2 может быть очищен перегонкой в токе водорода при 1100 °С. Он находит широкое использование в качестве яда для грызунов (крыс и др.). Известен также белый ZnPH. Темно-коричневый фосфид ртути может быть получен по реакции: $P_2I_4+5Hg=2HgI_2+Hg_3P_2$ (или взаимодействием PH_3, KOH и HgI_2 в спирто-эфирной среде).

120) По формулам состава арсениды цинка и кадмия подобны фосфидам. Получают их также синтезом из элементов. Серые Zn_3As_2 и Cd_3As_2 плавятся соответственно при 1015 и 721 °С, серо-черные $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ — при 771 и 621 °С. Черный аморфный порошок арсенида ртути образуется в результате реакции: $3HgCl_2+2AsH_3 = Hg_3As_2+6HCl$. Антимониды цинка и кадмия отвечают типам $Э_3Sb_2$ и ЭSb. Для Zn_3Sb_2 и Cd_3Sb_2 (т. пл. 424 °С) даются значения теплот образования 48 и 14 *ккал/моль*. Интересно, что они больше теплот образования Zn_3As_2 и Cd_3As_2 (23 и 10 *ккал/моль*).

121) Из карбидов элементов подгруппы цинка известны белые производные ацетилена типа $ЭC_2$. Ацетилиды Zn и Cd образуются при нагревании металлов в токе этого газа. Из них ZnC_2 разлагается с выделением ацетилена уже водой, а CdC_2 — лишь разбавленными кислотами. Чрезвычайно взрывчатый HgC_2 осаждается при пропускании ацетилена сквозь растворы солей ртути. По строению кристалла он похож на карбид кальция (рис. X-5); для параметров даются значения $d(CC) = 1{,}19$ и $d(HgC) = 2{,}17$ Å. Вода на ацетилид ртути не действует, а разбавленными кислотами он разлагается по схеме $HgC_2 + 2HCl + H_2O = HgCl_2 + CH_3CHO$ с образованием

ацетальдегида (X § 2 доп. 73). На этом основано использование ртути как катализатора при получении ацетальдегида из ацетилена (например, взаимодействием последнего с кипящим раствором $HgSO_4$ в 40%-ной H_2SO_4). Под давлением в 35 тыс. *ат* ацетилид ртути разлагается (иногда со взрывом), причем углерод выделяется в форме графита. Известны и некоторые комплексные ацетилиды ртути, например бесцветный взрывчатый $Ba[Hg(C{\equiv}CH)_4]\cdot 2NH_3$.

122) Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы, отвечающие переходам $2Hg^{+2} + 2e = Hg_2^{+2}$ (+0,91 *в*) и $Hg_2^{+2} + 2e = 2Hg^0$ (+0,79), близки друг к другу. Следствием этого является существование равновесия по схеме $Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg$, которое в присутствии металлической ртути само по себе (при бесконечном разбавлении) характеризуется отношением концентраций $Hg^{\cdot\cdot}$ и $Hg_2^{\cdot\cdot}$, равным 1 : 88. В зависимости от относительной прочности связывания обоих катионов различными анионами соотношение $[Hg^{\cdot\cdot}]/[Hg_2^{\cdot\cdot}]$ изменяется. Например, в растворах нитратов оно равно 1 : 116, но большинство других анионов смещает его в обратную сторону. Силовая константа связи Hg—Hg в ионе Hg_2^{2+} равна 2,5. По его свойствам имеется обзорная статья *.

123) Для многих солей Hg_2^{2+} характерен распад на соответствующую соль Hg^{2+} и металлическую ртуть по схеме: $Hg_2X_2 = HgX_2 + Hg$ (где X — одновалентный анион). В некоторых случаях (например, Hg_2Cl_2, Hg_2SO_4) он идет лишь под действием света или нагревания и крайне медленно, в других случаях [например, $Hg_2(CN)_2$, Hg_2S] настолько быстро протекает уже при самом образовании соли Hg_2^{2+}, что последняя вовсе не может быть выделена. Например, взаимодействие $Hg_2(NO_3)_2$ с KCN идет по уравнению: $Hg_2(NO_3)_2 + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + Hg + 2KNO_3$.

124) Аммиаком распад по схеме $Hg_2^{2+} = Hg^{2+} + Hg$ настолько ускоряется, что протекает практически моментально. Ион Hg^{2+} образует при этом соответствующие нерастворимые в воде производные двухвалентной ртути (доп. 59), а выделяющаяся мелкораздробленная металлическая ртуть окрашивает осадок в черный цвет. Например, с Hg_2Cl_2 реакция идет по уравнению: $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$. Она используется в аналитической химии для открытия иона $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

125) При получении нитрата закиси ртути целесообразно пользоваться холодной азотной кислотой с плотностью 1,2 *г/см*^{3} (т. е. обычной концентрированной, разбавленной равным объемом воды). Для него характерен кристаллогидрат $Hg_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$, хорошо растворимый в воде (3 : 10 по массе), а на воздухе выветривающийся. Катионом в нем является, по-видимому, группировка $[H_2OHgHgOH_2]^{2+}$. Описаны также некоторые основные соли определенного состава, например $Hg_2(NO_3)_2\cdot 2Hg_2(OH)_2$. Взаимодействием $Hg_2(NO_3)_2$ с гептасульфурнимидом (IX § 1 доп. 55) было получено желтое (темнеющее на воздухе) соединение $Hg_2(NS_7)_2$, а взаимодействием с тетрасульфуртетрнмидом (IX § 1 доп. 56) — полимер $(Hg_4N_4S_4)_x$.

126) При действии на раствор $Hg_2(NO_3)_2$ сильных щелочей должен был бы выделиться гидрат закиси ртути $[Hg_2(OH)_2]$. Однако соединение это весьма неустойчиво, и равновесие $Hg_2(OH)_2 \rightleftarrows Hg_2O + H_2O$ сильно смещено вправо. Поэтому осаждается практически нерастворимая в воде черная закись ртути (Hg_2O). Последняя в свою очередь постепенно распадается на HgO и металлическую ртуть ($Hg_2O + 0{,}2$ *ккал* $= HgO + Hg$). При нагревании (или интенсивном освещении), а также в присутствии избытка щелочи распад сильно ускоряется. Закись ртути образуется также при медленном окислении металла во влажном воздухе.

127) Действием на взвешенную в воде Hg_2O восстановителей (формальдегида и т. п.) металлическая ртуть может быть получена в форме светло-серого порошка. Подобная порошкообразная ртуть характеризуется высоким давлением пара и большой реакционной способностью.

---

* Тарасов В. М., Успехи химии, 1953, № 8, 1002.

128) Так как в ионе Hg_2^{2+} на долю каждого атома ртути приходится лишь один положительный заряд (вместо двух у Hg^{2+}), основные свойства $Hg_2(OH)_2$ выражены гораздо сильнее, чем у $Hg(OH)_2$. В связи с этим соли закиси ртути подвергаются меньшему гидролизу, чем соответствующие соли окиси. Как правило, они менее растворимы и в растворах нормально диссоциированы. Для иона Hg_2^{2+} в растворе было найдено $d(HgHg) = 2{,}52$ Å. По-видимому, ион Hg_2^{2+} первично гидратирован двумя молекулами воды, образуя линейную группировку $[H_2OHgHgOH_2]^{2+}$ с $d(HgO) = 2{,}15$ Å.

Склонность к комплексообразованию у иона Hg_2^{2+} практически отсутствует. Обусловлено это отчасти его неустойчивостью по отношению ко всем тем молекулам и ионам, которые более или менее прочно связывают ион Hg^{2+} ($Г^-$, CN^-, NCS^- и др.). Вместе с тем комплексообразованию не способствует и распределение общего заряда между двумя атомами Hg. Поэтому строение известных для закисной ртути двойных нитратов типа $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot M(NO_3)_2$ отвечает, вероятно, формуле $(Hg_2)_2[M(NO_3)_6]$. Возможно, что истинным комплексным производным закисной ртути является соединение состава $N_2H_4 \cdot Hg_2(NO_3)_2$, в котором образование двух связей $N \rightarrow Hg$ могло бы способствовать стабилизации иона Hg_2^{2+}.

129) *Галоидные* соли закиси ртути малорастворимы в воде, причем по ряду Hg_2Cl_2 ($1 \cdot 10^{-6}$) — Hg_2Br_2 ($4 \cdot 10^{-8}$) — Hg_2I_2 ($4 \cdot 10^{-16}$ *моль/л*) растворимость уменьшается. Значительно более растворимая фтористая соль (т. пл. 570 °С) быстро темнеет на воздухе, а в растворе подвергается гидролизу. Иодистая ртуть (Hg_2I_2) в очень чистом состоянии имеет желтую окраску, но обычно получается (вследствие частичного распада) в виде зеленого осадка. Устойчивость галидов $Hg_2Г_2$ по ряду Cl—Br—I заметно уменьшается, и Hg_2I_2 уже весьма нестойка. Под действием раствора KI она распадается по схеме: $Hg_2I_2 + 2KI = K_2[HgI_4] + Hg$. Расстояние Hg—Hg в галидах $Hg_2Г_2$ сильно зависит от природы галоида — оно составляет (Å): 2,42 (F), 2,53 (Cl), 2,58 (Br), 2,69 (I).

130) К а л о м е л ь может быть получена пропусканием сернистого газа в кипящий раствор $HgCl_2$ (следует учитывать, что сулема с водяным паром заметно летуча) или обменным разложением $Hg_2(NO_3)_2$ с NaCl. При нагревании она желтеет и затем возгоняется (т. возг. 384 °С) с практически полным разложением по схеме $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$, тогда как охлаждение паров вызывает смещение равновесия влево и осаждение белых кристаллов Hg_2Cl_2. Под действием света (и при кипячении с водой) каломель постепенно темнеет вследствие частичного распада на $HgCl_2$ и Hg.

131) Каломель образуется, в частности, по уравнению: $2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4Cl + 2CO_2 + Hg_2Cl_2\downarrow$. Интересной особенностью этой реакции является то, что она протекает только под действием света и пропорционально его количеству. Количество падающего на реакционную систему света может быть, таким образом, установлено по массе выделившейся каломели. Исходный раствор готовится растворением в литре воды 25 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$, 15 *г* $HgCl_2$ и нескольких кристаллов $Hg(NO_3)_2$.

132) В электрохимии Hg_2Cl_2 служит основой важного электрода сравнения — к а л о м е л ь н о г о э л е к т р о д а. Для его изготовления на слой металлической ртути (имеющий контакт с внешней цепью) наносят пасту из растертой (в присутствии раствора KCl) смеси Hg_2Cl_2 и ртути, после чего сверху наливают раствор KCl. Если последний насыщен, то потенциал каломельного электрода относительно нормального водородного (V § 8 доп. 3) линейно меняется от +0,26 при 0 °С до +0,23 *в* при 50 °С.

133) Аналогичный галидам р о д а н и д закисной ртути образуется в виде белого осадка при взаимодействии растворов $Hg_2(NO_3)_2$ и KNCS. Он очень неустойчив и легко разлагается по схеме $Hg_2(SCN)_2 = Hg(SCN)_2 + Hg$.

134) Белый а з и д закисной ртути — $Hg_2(N_3)_2$ — осаждается при взаимодействии $Hg_2(NO_3)_2$ с NH_4N_3. Он светочувствителен и взрывчат.

135) С у л ь ф а т закисной ртути (Hg_2SO_4) образуется в виде бесцветных кристаллов при действии разбавленной H_2SO_4 на раствор азотнокислой закиси ртути. В воде

(и разбавлениой H_2SO_4) он малорастворим (0,6 *г/л*), однако постепенно все же подвергается гидролизу с выделением желтой основиой соли $Hg_2SO_4 \cdot Hg_2(OH)_2$.

136) В электрохимии сульфат закисиой ртути используется при изготовлении т. н. нормальиого элемента, служащего эталоном для точного измерения напряжения. Схема наиболее употребительной конструкции такого элемента показана иа рис. XII-75. Работа его основана на реакции $Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$, а электродвижущая сила при 20 °С равиа 1,0186 *в* (и очень мало зависит от температуры).

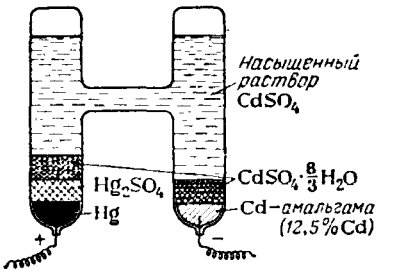


Рис. XII-75. Схема нормального элемента.

137) Выпадающий в виде белого осадка при действии растворимых карбонатов иа растворы солей Hg_2^{2+} карбоиат закисиой ртути (Hg_2CO_3) быстро желтеет вследствие частичного гидролиза. Он очень малорастворим (порядка $1 \cdot 10^{-8}$ *моль/л*) и имеет теиденцню к распаду иа Hg, HgO и CO_2.

138) Аналогичные Hg_2^{2+} иоиы кадмия и цинка существуют только в особых условиях. Металлический кадмий довольно хорошо растворим в расплавах галидов $CdГ_2$ [например, при 600 °С растворимость равна (ат. %): 16 (Cl), 14 (Br) и 1,5 (I)]. В образующихся красновато-черных жидкостях устанавливаются смещенные влево равиовесия по схеме: $Cd + CdГ_2 \rightleftarrows Cd_2Г_2$. Добавлеиие соответствующих галиидов алюминия смещает равиовесия вправо (и изменяет цвет иа зеленовато-желтый). Так, при 335 °С растворы кадмия в расплавах $CdГ_2 + AlГ_3$ [т. е. системы $Cd + Cd(AlГ_4)_2 \rightleftarrows Cd_2(AlГ_4)_2$] характеризуются следующим содержаиием Cd_2^{2+} (мол. %): 67 (Cl), 58 (Br) и 31 (I). Для силовой коистаиты связи Cd—Cd в иоие Cd_2^{2+} дается значение $k = 1{,}1$. Процесс его образоваиия эндотермичеи (—35 *ккал/моль* по расчету для Cd_2Cl_2 в газовой фазе), и медлениое охлаждение расплава сопровождается отщеплением металлического кадмия (с образоваиием черной массы). Одиако обработкой быстро охлажденного расплава кипящим беизолом $Cd_2(AlCl_4)_2$ может быть, по-видимому, даже выделен в свободном состоянии. Водой он тотчас разлагается с выделением кадмия.

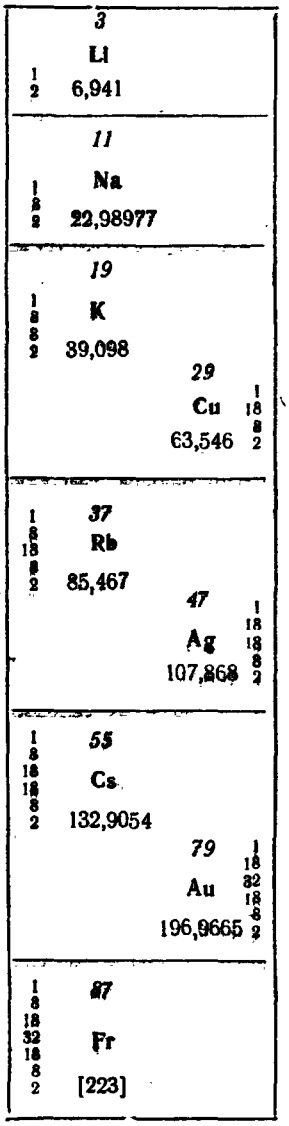
139) Растворимость цинка в расплавах его галидов значительно меньше, чем кадмия [например, при 600 °С оиа равиа (ат.%): 0,6 (Cl) и 0,9 (I)]. Природа этих растворов пока ие ясиа. Однако установлено, что контакт с галидами $ZnГ_2$ резко увеличивает (Cl < Br < I) летучесть металла в вакууме и что это обусловлено налнчием равиовесия по схеме: $Zn + ZnГ_2 \rightleftarrows Zn_2Г_2$. При 400 °С оно смещено вправо, а при охлаждении до обычной температуры полиостью смещается влево. Вероятно, это, как и в случае алюминия (XI § 2 доп. 87), может быть использоваио для очистки металла.

140) Для способных к кратковремеиному существоваиию в парах свободных радикалов ЭН и $ЭН^+$ даются следующие значеиия для связей Э—Н (Å) и их силовых коистаит: 1,59 и 1,5 (ZnH); 1,51 и 2,1 (ZnH^+); 1,76 и 1,2 (CdH); 1,67 и 1,9 (CdH^+); 1,74 и 1,4 (HgH); 1,59 и 2,4 (HgH^+). Как видно из приведенных данных, удаленне изолированного электрона при ионизации ЭН ведет к существенному упрочнению валентной связи (ср. III § 5 доп. 12).

141) Первый элемент II группы — бериллий — во многих отношениях сходен со вторым элементом III группы — алюминием. Действительно, оба металла пассивны по отношению к крепкой холодной HNO_3, гидроокиси обоих имеют амфотерный характер, карбиды обоих являются производными метаиа и т. д. С другой стороны, бериллии в некоторых отношениях проявляет особенно близкое сходство с цинком. Помимо амфотерности гидроокисей обоих элементов и их устойчивости при очень высоких температурах, примером такого сходства может служить существоваиие у цинка основного ацетата, аналогичиого соответствующему производиому бериллия. Ни магний, ии остальные элементы II группы подобных соединеиий не образуют.

XIII

Первая группа периодической системы



Структура внешних электронных слоев в атомах элементов I группы позволяет прежде всего предполагать отсутствие у них тенденции к присоединению электронов. С другой стороны, отдача единственного внешнего электрона, казалось бы, должна происходить весьма легко и вести к образованию устойчивых одновалентных катионов рассматриваемых элементов.

Как показывает опыт, предположения эти в полной мере оправдываются только применительно к элементам левого столбца (Li, Na, K и аналогам). Для меди и ее аналогов они верны лишь наполовину: в смысле отсутствия у них тенденции к присоединению электронов. Вместе с тем их наиболее удаленный от ядра 18-электронный слой оказывается еще не вполне закрепленным и при известных условиях способен к частичной потере электронов. Последнее обусловливает возможность существования наряду с одновалентными Cu, Ag и Au также и соединений рассматриваемых элементов, отвечающих их более высокой валентности.

Подобное расхождение выведенных из атомных моделей предположений и результатов опыта показывает, что рассмотрение свойств элементов на основе только электронных структур атомов и без учета остальных особенностей не всегда достаточно для химической характеристики этих элементов даже в самых грубых чертах.

§ 1. Щелочные металлы. Применяемое к элементам ряда Li—Cs название щелочные металлы связано с тем, что их гидроокиси являются сильными щелочами. *Натрий* и *калий* относятся к наиболее распространенным элементам, составляя соответственно 2,0 и 1,1% от общего числа атомов земной коры. Содержание в ней *лития* (0,02%), *рубидия* (0,004%) и *цезия* (0,00009%) уже значительно меньше, а *франция* — ничтожно мало.[1—4]

В природе встречаются только соединения щелочных металлов. Натрий и калий являются постоянными составными частями многих силикатов. Из отдельных минералов натрия важнейший — поваренная соль (NaCl) входит в состав морской воды и на отдельных участках земной поверхности образует под слоем наносных пород громадные залежи каменной соли (в СССР — Соликамск, Артемовск, Илецк и т. д.). Верхние слои подобных залежей иногда содержат скопления солей калия в виде пластов сильвинита (mKCl·nNaCl), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и др., служащие основным источником получения соединений этого элемента. Имеющих промышленное значение природных скоплений калийных солей известно лишь немного. Важнейшим из них является Соликамское месторождение.[5–8]

Для лития известен ряд минералов, но скопления их редки. Рубидий и цезий встречаются почти исключительно в виде примесей к калию. Следы франция всегда содержатся в урановых рудах.[9]

Соединения натрия имеют огромное значение для жизни. Достаточно напомнить хотя бы то, что человек потребляет ежегодно в среднем 5 *кг* NaCl. Подобным же образом для растений необходимы соли калия. В связи с этим около 90% всех добываемых калийных соединений употребляются для удобрения почв. Остальные 10%, равно как и громадные количества различных соединений натрия, используются в промышленности. Лишь сравнительно небольшое по объему применение находят пока производные лития и весьма ограниченное — соединения Rb и Cs.[10–15]

В свободном состоянии щелочные металлы могут быть выделены электролизом их расплавленных хлористых солей. Осиовное практическое значение имеет натрий, ежегодная мировая выработка которого составляет более 200 тыс. *т*.[16, 17]

При отсутствии воздуха литий и его аналоги представляют собой серебристо-белые (за исключением желтоватого цезия) вещества с более или менее сильным металлическим блеском. Все щелочные металлы характеризуются небольшими плотностями, малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения и хорошей электропроводностью. Их важнейшие константы сопоставлены в приводимой сводке:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, *г/см*³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Твердость (алмаз = 10)	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
Теплоемкость ($H_2O = 1$)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Электропроводность (Hg = 1)	11	21	14	8	5
Температура плавлення, °С	180	98	63	39	29
Температура кипення, °С	1350	900	776	686	670

Ход изменения констант по ряду Li—Cs виден из рис. XIII-1.

Франций в элементарном состоянии не получен. По химическим свойствам он очень похож на рубидий и цезий.[18–24]

Благодаря малой плотности Li, Na и K всплывают на воде (Li — даже на керосине). Щелочные металлы легко режутся ножом, а твердость наиболее мягкого из них — цезия — не превышает твердость воска. Несветящееся пламя газовой горелки щелочные металлы и их летучие соединения окрашивают в характерные цвета, из которых наиболее интенсивен присущий натрию ярко-желтый.[25–29]

С химической стороны литий и его аналоги являются исключительно реакционноспособными металлами (причем активность их по направлению от Li к Cs обычно возрастает). Во всех своих соединениях щелочные металлы одновалентны. Располагаясь в крайней левой части

ряда напряжений, они энергично взаимодействуют с водой по схеме

$$2Э + 2H_2O = 2ЭOH + H_2$$

При реакции с Li и Na выделение водорода не сопровождается его воспламенением, у K оно уже происходит, а у Rb и Cs взаимодействие протекает со взрывом.

В соприкосновении с воздухом свежие разрезы Na и K (в меньшей степени и Li) тотчас покрываются рыхлой пленкой продуктов окисления. Ввиду этого Na и K хранят обычно под керосином. Нагретые на воздухе Na и K легко загораются, а рубидий и цезий самовоспламеняются уже при обычной температуре.[30–35]

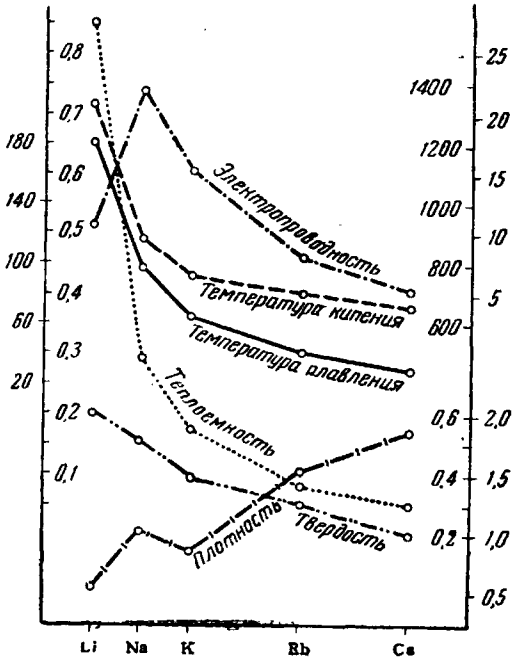


Рис. XIII-1. Физические свойства щелочных металлов.

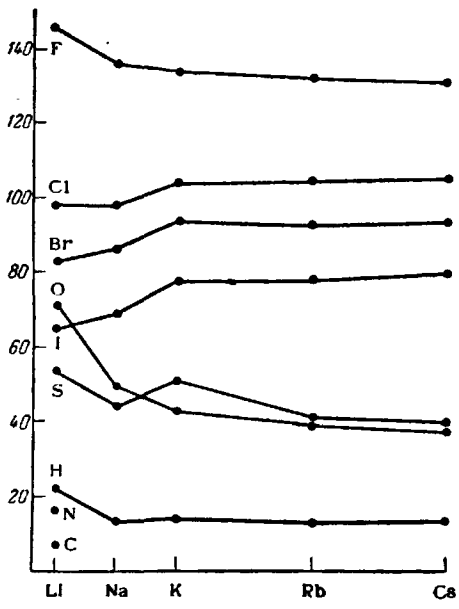


Рис. XIII-2. Теплоты образования соединений щелочных металлов (*ккал/г-экв*).

При наличии следов влаги щелочные металлы воспламеняются в атмосфере хлора. Взаимодействие Cs, Rb и K с жидким бромом сопровождается сильным взрывом, тогда как Na и Li при обычных температурах реагируют только поверхностно. С иодом реакции протекают подобным же образом, но менее энергично. Во всех случаях взаимодействия с галоидами продуктом реакции является соответствующая соль (ЭГ).

Образование сульфида ($Э_2S$) при растирании щелочного металла с порошком серы сопровождается взрывом. При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды (ЭН), имеющие характер типичных солей, в которых отрицательным ионом является водород (H^-). С азотом и углеродом непосредственно соединяется только литий. Образование его нитрида (Li_3N) медленно идет в атмосфере азота уже при обычных температурах. Напротив, карбид лития (Li_2C_2) может быть получен из элементов лишь при нагревании. Теплоты образования соединений щелочных металлов сопоставлены на рис. XIII-2.[36–42]

При сгорании щелочных металлов в избытке кислорода образуются соединения следующего состава и цвета:

Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
белый	белый	желтый	желтый	желтый

Из всех этих веществ нормальным окислом является только Li_2O, а остальные представляют собой перекисные соединения.

Практическое применение находит главным образом перекись натрия (Na_2O_2). Технически ее получают окислением при 350°С распыленного металлического натрия:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2 + 122\ ккал$$

Образующийся продукт обычно представляет собой порошок или крупинки желтоватого цвета.

Взаимодействие Na_2O_2 с водой сопровождается гидролизом:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2O_2 + 34\ ккал$$

На выделении H_2O_2 при этой реакции основано использование перекиси натрия для отбелки различных материалов. Взаимодействие Na_2O_2 с двуокисью углерода по схеме

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2 + 111\ ккал$$

служит основой применения перекиси натрия как источника кислорода в изолирующих противогазах и на подводных лодках. С легко окисляющимися веществами перекись натрия реагирует настолько энергично, что взрыв может иногда последовать уже при простом соприкосновении. [43–55]

Нормальные *окислы* щелочных металлов (за исключением Li_2O) могут быть получены только косвенным путем. Они представляют собой твердые вещества следующих цветов:

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
белый	белый	белый	желтый	оранжевый

Окись лития гидратируется сравнительно медленно. Напротив, окислы остальных щелочных металлов реагируют с водой весьма энергично. Взаимодействие протекает по схеме $Э_2O + H_2O = 2ЭOH$ и сопровождается большим выделением тепла.

Гидроокиси (ЭОН) щелочных металлов представляют собой бесцветные, очень гигроскопичные вещества, разъедающие большинство соприкасающихся с ними материалов. Отсюда их иногда употребляемое в практике название — едкие щелочи. Все они сравнительно легкоплавки и летучи без разложения (кроме отщепляющей воду LiOH).

В воде гидроокиси щелочных металлов хорошо растворимы (хуже других — LiOH), причем почти нацело диссоциированы на ионы $Э^+$ и OH^-. Так как эта диссоциация больше, чем у гидроокисей всех других металлов, едкие щелочи являются самыми сильными основаниями.

Гидроокись натрия (иначе: едкий натр, каустическая сода) потребляется многими отраслями промышленности. Ее ежегодная мировая выработка исчисляется миллионами тонн, причем бóльшая часть добывается электролизом растворов NaCl. Реже пользуются обменным разложением соды с гашеной известью:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Реакция эта использовалась еще в древнем Египте. Выработка NaOH в СССР составила в 1972 г. 1899 тыс. *т* (против 190 тыс. *т* в 1940 г.

и 55 тыс. *т* в 1913 г.). Из гидроокисей других щелочных металлов значительное практическое применение находит только KOH («едкое кали»). Вырабатывают его обычно электролизом растворов KCl. [56–68]

Ионы щелочных металлов бесцветны. Почти все *соли*, образуемые ими с обычными кислотами, хорошо растворимы в воде. В противоположность выделяющимся, как правило, без кристаллизационной воды солям K, Rb и Cs для солей лития образование кристаллогидратов весьма характерно. Натрий занимает промежуточное положение. Соли щелочных металлов и слабых кислот вследствие гидролиза показывают в растворе щелочную реакцию. Комплексные соединения с ионом щелочного металла в качестве комплексообразователя малоустойчивы (они

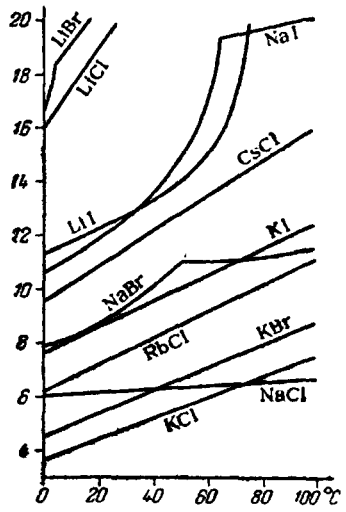


Рис. XIII-3. Растворимость галидов щелочных металлов (*моль/л* H_2O).



Рис. XIII-4. Выварка соли (XVI век).

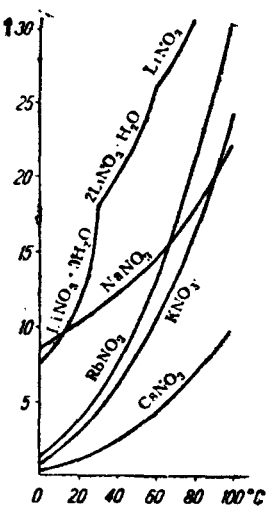


Рис. XIII-5. Растворимость нитратов (*моль/л* H_2O).

известны лишь для Li и Na). Напротив, весьма многочисленны комплексные производные, у которых ионы щелочного металла располагаются во внешней сфере. Многие из подобных комплексов отличаются большой устойчивостью, которая по ряду Li—Cs обычно возрастает. [69, 70]

Галоидные соли рассматриваемых элементов представляют собой довольно тугоплавкие кристаллические вещества, за исключением LiF (и отчасти NaF), хорошо растворимые в воде (рис. XIII-3). Наибольшее практическое значение из них имеет NaCl. Помимо потребления с пищей (отсюда название — поваренная соль) громадные количества хлористого натрия используются промышленностью. Его ежегодное мировое потребление исчисляется десятками миллионов тонн.

Источниками промышленного получения NaCl служат, с одной стороны, природные залежи каменной соли, с другой — моря и соленые озера (в СССР — Баскунчак и др.). Из залежей каменная соль просто выламывается и затем измельчается. Такая соль часто бывает настолько чиста, что не требует дальнейшей очистки. Из морей и солеиых озер NaCl добывают упариванием рассолов под действием солица или вымораживаиием воды. В настоящее время лишь изредка применяется обычный ранее способ выварки соли за счет сжигания топлива (рис. XIII-4). Получаемая из рассолов соль часто бывает загрязнена примесями (главным образом ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и SO_4^{2-}) и во влажном

воздухе отсыревает. Напротив, чистая поваренная соль негигроскопична. Из других галидов щелочных металлов громадное значение имеет KCl — основа калийных удобрений.[71–103]

Нитраты щелочных металлов сравнительно легкоплавки и хорошо растворимы в воде (рис. XIII-5). Практическое значение из них имеют почти исключительно $NaNO_3$ и KNO_3. Обе соли используются главным образом в качестве минеральных удобрений. Нитрат калия идет также для изготовления черного пороха ($NaNO_3$ не применяется из-за его гигроскопичности).[104–112]

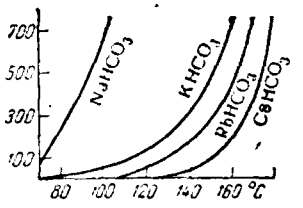


Рис. XIII-6. Давление диссоциации бикарбонатов (*мм рт. ст.*).

Ввиду двухосновности угольная кислота образует со щелочными металлами соли двух типов — кислые ($ЭHCO_3$) и средние ($Э_2CO_3$). Кислые карбонаты (бикарбонаты) характерны для всех щелочных металлов кроме Li. Из растворов они выделяются без кристаллизационной воды в виде мелкокристаллических порошков. При обычной температуре бикарбонаты устойчивы, но при нагревании довольно легко переходят в соответствующие средние солн угольной кислоты:

$$2ЭHCO_3 = Э_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

По ряду Na — Cs термическая устойчивость бикарбонатов заметно возрастает (рис. XIII-6).

За исключением $NaHCO_3$ рассматриваемые бикарбонаты хорошо растворимы. Вследствие гидролиза растворы их показывают очень слабощелочную реакцию. При нагревании этих растворов из них частично выделяется CO_2 (в соответствии с приведенным выше уравнением распада), и реакция становится сильнощелочной. В соприкосновении с воздухом такое выделение CO_2 растворами бикарбонатов очень медленно происходит и при обычной температуре. Практическое применение находит главным образом $NaHCO_3$ («питьевая сода»), используемый в медицине, кондитерской промышленности и т. д.[113–116]

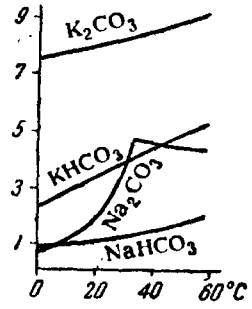


Рис. XIII-7. Растворимость углекислых солей (*моль/л* H_2O).

Нормальные карбонаты щелочных металлов, за исключением Li_2CO_3, хорошо растворимы в воде (рис. XIII-7), причем в результате гидролиза растворы их показывают сильнощелочную реакцию. Наибольшее значение имеет сода (Na_2CO_3). Вырабатывается она или в безводном состоянии («кальцинированная сода») или в виде выветривающегося на воздухе кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ («кристаллическая сода»).

Потребителями соды являются многие отрасли промышленности. Кроме того, она применяется для умягчения воды, при стирке белья и т. д. Выработка кальцинированной соды по СССР составила в 1972 г. 3850 тыс. *т* (против 536 тыс. *т* в 1940 г. и 160 тыс. *т* в 1913 г.).

Основное значение для производства соды имеет аммиачный метод, основанный на реакции

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

равновесие которой почти нацело смещено вправо (вследствие очень малой растворимости $NaHCO_3$ в растворе NH_4Cl). Концентрированный раствор NaCl сперва насыщают аммиаком, а затем обрабатывают дву-

окисью углерода (получаемой за счет обжига $CaCO_3$). Выделяющийся $NaHCO_3$ отфильтровывают и иагреванием переводят в Na_2CO_3 (по приведеииому выше уравиеиию), причем образующийся CO_2 возвращают в производство. Содержащий NH_4Cl маточиый раствор обрабатывают гашеиой известью и выделяющийся при этом аммиак также возвращают в производство. Таким образом, единствеииым отходом является остающийся в растворе $CaCl_2$.[117–123]

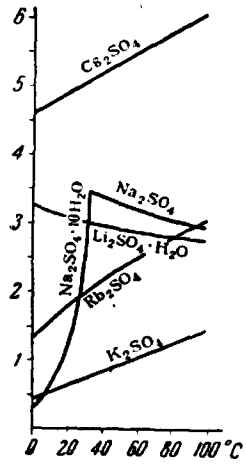


Рис. XIII-8. Растворимость сульфатов (*моль/л* H_2O).

Кроме соды в зиачительных количествах потребляется промышлеииостью (преимуществеиио — стекольиой) поташ — K_2CO_3. Помимо химических методов получеиия из природиого KCl, для выработки поташа широко используются отходы иекоторых производств (зола растеиий и др.).[124, 125]

Подобно карбоиатам, сульфаты щелочиых металлов тоже известиы кислые ($ЭHSO_4$) и средиие ($Э_2SO_4$). В воде те и другие хорошо растворимы (рис. XIII-8). Практическое зиачеиие имеют главиым образом Na_2SO_4 (в технике часто иазываемый просто сульфат) и K_2SO_4, особеино первый из иих. Важнейшим их потребителем является стекольиая промышлеиность. Кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ («мирабилит» или «глауберова соль») примеияется в медицине как слабительиое.

Промышлеииое получеиие Na_2SO_4 и K_2SO_4 основаио либо на их выделении из природиых минералов, либо иа обработке соответствующих хлоридов сериой кислотой. В последием случае сульфаты являются побочиыми продуктами производства соляиой кислоты. Громадиые количества мирабилита содержатся в воде Кара-Богаз-Гола.[126–145]

Из сопоставления свойств щелочиых металлов и их соединений видно, что по ряду Li — Cs оии в общем измеияются весьма закоиомерио. Подобио тому как это имело место у B и Be, первый элемент подгруппы — литий — заиимает иесколько особое положение. Малая растворимость его солей с аиионами CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и F^-, а также гидроокиси, сравиительиая легкость отщепления от нее воды при нагреваиии и иекоторые другие свойства приближают литий к магиию и кальцию. Однако в осиовиом литий все же является типичным щелочным металлом.

Дополнения

1) Хотя некоторые соединения Na и K (поваренная соль, сода, поташ) были известны еще в глубокой древности, различие между обоими элементами впервые установлено лишь в начале XVIII века. Элементарные Na и K выделены только в 1807 г. Литий открыт в 1817 г., цезий и рубидий — соответственно в 1860 и 1861 г. Элемент № 87 — франций — был открыт в 1939 г., а название свое получил в 1946 г. По большинству щелочных металлов имеются монографии *, а по францию — обзорная статья **.

---

* Шамрай Ф. И. Литий. М., Изд-во АН СССР, 1952. 284 с.

Остроушко Ю. И. и др. Литий. М., Атомиздат. 1960. 199 с.

Ситтиг М. Натрий. Пер. с англ., под ред. И. А. Реформатского. М., Атомиздат, 1961. 440 с.

Алабышев А. Ф. и др. Натрий и калий. Л., Госхимиздат, 1959. 391 с.

Перельман Ф. М. Рубидий и цезий. Изд. 2-е. М., Изд-во АН СССР, 1960. 139 с.

Плющев В. Е., Степин Б. Д. Литий, рубидий и цезий. М., «Химия», 1970. 407 с.

Коган В. И., Названова В. А., Солодов Н. А. Рубидий и цезий. М., «Наука», 1971. 336 с.

** Лаврухина А. К., Успехи химии, 1958, № 10, 1209.

2) Природные *натрий* и *цезий* являются «чистыми» элементами (^{23}Na и ^{133}Cs), *литий* слагается из изотопов ^{6}Li (7,4%) и ^{7}Li (92,6%), *калий* — из изотопов ^{39}K (93,22%), ^{40}K (0,01%) и ^{41}K (6,77%), *рубидий* — из изотопов ^{85}Rb (72,2%) и ^{87}Rb (27,8%). Из изотопов *франция* основное значение имеет встречающийся в природе ^{223}Fr (средняя продолжительность жизни атома 32 *мин*).

3) Атомы щелочных металлов имеют строение внешних электронных оболочек типа *ns* (где *n* — главное квантовое число внешнего слоя) и одновалентны уже в основном состоянии. Ближайшие к нему энергетические уровни этих атомов показаны на рис. XIII-9, а их первые ионизационные потенциалы (*в*) приводятся ниже:

Li	Na	K	Rb	Cs
5,39	5,14	4,34	4,18	3,89

Наиболее вероятным значением ионизационного потенциала франция является 3,83 *в*. Полученные на основе экспериментальных данных значения сродства атомов к электрону равны: 9 (Li), 7 (Na), 12 (K), 14 (Rb и Cs) *ккал/г-атом*.

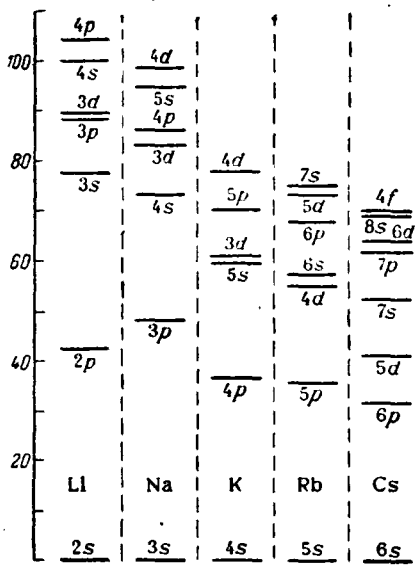


Рис. XIII-9. Энергетические уровни атомов щелочных металлов (*ккал/г-атом*).

4) И ядро атома цезия, и его валентный электрон обладают магнитным моментом. Эти моменты могут быть взаимно ориентированы параллельно или антипараллельно. Разность энергий обоих состояний соответствует излучению со строго определенной частотой колебаний $\nu = 9\,192\,631\,770$ *сек*$^{-1}$ (т. е. длиной волны $\lambda \approx 3{,}26$ *см*). На этой основе были сконструированы цезиевые «атомные часы», точность хода которых еще выше, чем у «молекулярных» (IX § 1 доп. 18).

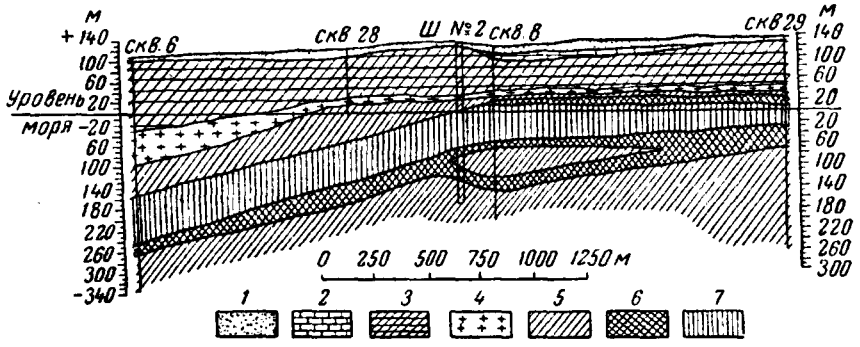


Рис. XIII-10. Примерный геологический разрез Солнкамского месторождения.

5) Природные залежи легкорастворимых солей на территории СССР образовались в результате постепенного усыхания внутренних морей, покрывавших в минувшие эпохи бо́льшую часть Европы и Западной Сибири. По запасам калия Солнкамское месторождение превосходит все месторождения других стран мира, вместе взятые.

Приме́рный геологический разрез этого месторождения показан на рис. XIII-10 (по А. А. Иванову). Как видно из рисунка, собственно соляная залежь скрыта под слоями наносных (*1*), известняковых (*2*), глинистых (*3*) и гипсоносных (*4*) пород. Сама залежь состоит в основном из каменной соли (*5*) с прослойками пластов сильвинитового (*6*).

и карналлитового (7). Среднее содержание калия (по общепринятому расчету на K_2O) в сильвинитовых пластах составляет около 15%, в карналлитовых — около 12%. В составляющих продолжение Соликамских мощных соляных залежах Березниковского района попадаются пласты сильвинита с содержанием до 35% K_2O, а калийные месторождения южного Урала характеризуются значительным содержанием сернокислых солей (минералы каинит — $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, полигалит — $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.).

6) В противоположность калийным залежам природные источники получения солей натрия (моря, соленые озера, каменная соль) имеются во многих странах. Мировой океан содержит $4 \cdot 10^{15}$ *т* NaCl (а из каждой тысячи тонн морской воды практически получается около 1,3 *т* соли). Интересна громадная мощность некоторых месторождений каменной соли. Так, в Илецке ее непрерывный пласт разведан на глубину в полтора километра, причем никаких признаков приближения его нижней границы обнаружено не было.

7) Каменная соль непроницаема для не растворяющих ее жидкостей и сжатых газов. Пробурив отверстие в толщу ее месторождения и размыв (путем нагнетания воды и откачки раствора) достаточно большой свободный объем, можно затем использовать его в качестве подземного хранилища газа, нефти и т. д.

8) Следы NaCl (от 10^{-8} до 10^{-5} *г/л*) постоянно содержатся в атмосфере. Они попадают туда при испарении брызг морской воды. Было вычислено, что только с поверхности Каспийского моря в атмосферу поступает несколько тысяч тонн соли за сутки. У 30% взятых на высоте 1500 *м* облачных капель с радиусом >5 *мк* ядра (с массой 10^{-12}—10^{-13} *г*) оказались состоящими в основном из NaCl. Частицы соли были обнаружены также в кристаллах снега.

9) Минералами лития являются, например, сподумен $[LiAl(SiO_3)_2]$ и лепидолит $\{Li_2KAl[Si_4O_{10}(F, OH)_2]\}$. Часть калия в последнем из них иногда бывает замещена на рубидий. То же относится к карналлиту, который может служить хорошим источником получения рубидия. Для технологии цезия наиболее важен сравнительно редкий минерал поллуцит — $CsAl(SiO_3)_2$.

10) Натрий у животных сосредоточен преимущественно в тканевых соках (лимфе, крови), а калий — в самих тканях. Особенно богаты калием некоторые внутренние органы — печень, селезенка и др. В целом взрослые животные организмы содержат обычно несколько больше калия, чем натрия (по массе). Напротив, в зародышах животных натрия гораздо больше, чем калия, причем соотношение между обоими элементами приближается к характерному для морской воды. Некоторыми учеными это рассматривается как непосредственное доказательство происхождения наземных животных из морских организмов.

Рубидий накапливается у растений главным образом в листьях, а у животных — в мышцах, несущих большую нагрузку (сердечной, грудной у птиц). Соединения лития и цезия токсичны. Вместе с тем наметилась возможность эффективного использования соединений лития при лечении некоторых психических заболеваний.

11) В организме взрослого человека имеется приблизительно 5 *л* крови, которая содержит около 0,6% NaCl. Ежедневное выделение хлористого натрия с мочой составляет обычно около 15 *г*. Он выделяется из организма также с потом (который содержит около 0,5% NaCl). При усиленном потоотделении (в горячих цехах и т. д.) для утоления жажды рекомендуется газированная вода, содержащая 0,5% NaCl. Напротив, при гипертонии (повышенном кровяном давлении) рекомендуется ограничивать потребление поваренной соли.

Опытами на собаках было недавно установлено, что при перегреве организма естественное равновесие между Na^+ и K^+ нарушается и возникает «калиевый голод». По-видимому, это указывает на целесообразность подсаливания потребляемой при усилением потоотделении воды не просто поваренной солью, а смесью NaCl и KCl (вероятно, в соотношении около 10 : 1).

12) Насколько велико потребление калия растениями, показывают следующие приводимые в качестве примера данные (в *кг* K на тонну):

Озимая рожь		Яровая пшеница		Картофель		Сахарная свекла	
зерно	солома	зерно	солома	клубни	ботва	корни	ботва
5,0	8,3	5,0	6,2	5,0	7,0	2,1	4,1

В результате снятия урожаев по всему миру из почвы извлекается ежегодно более 25 млн. *т* калия и отдельные ее участки могут довольно быстро начать испытывать калийный голод. Обогащение почвы калием сопровождается в подобных случаях резким повышением урожайности. Особенно большое значение имеют калийные удобрения для таких важных культур, как картофель и сахарная свекла. Ежегодное мировое их производство (в пересчете на K_2O) составляет около 10 млн. *т* (без СССР). Содержание калия в обычном животном удобрении — навозе — составляет около 6 *кг/т*. С мочой человека ежедневно выделяется 2 *г* калия.

13) В противоположность легко вымываемым из почвы солям натрия соединения калия ею прочно удерживаются (за счет сорбции глинами). Обстоятельство это имеет громадное значение для развития наземной растительности. С другой стороны, оно обусловливает относительную бедность природных вод солями калия. Например, воды нижнего течения Волги содержат калия в 25 раз меньше, чем натрия. В результате судьба обоих элементов на земной поверхности складывается прямо противоположно: тогда как соединения натрия концентрируются в морях, основным направлением геохимической истории калия является рассеивание его соединений в почве.

14) По естественному содержанию калия отдельные почвы различны: относительно много его в глинистых, мало — в песчаных и торфяных. Из природных форм нахождения этого элемента главной является минерал ортоклаз, гораздо меньшее значение имеют мусковит, нефелин и др. Лишь около 1% всего калия почва содержит в сорбированном состоянии, причем только десятая его часть водорастворима. Усвоение содержащегося в минералах калия растениями сильно затруднено (особенно в случае ортоклаза). Несколько облегчается оно тем, что главной составной частью корневых выделений является CO_2, благодаря чему непосредственно прилегающий к корням слой почвы имеет кислую реакцию (pH $\approx$ 4). Все же основное значение для питания растений (особенно — молодых) имеет не минеральный, а сорбированный калий.

15) Отдельные виды растений, помимо калия, избирательно извлекают и соединения других щелочных металлов. Так, некоторые солончаковые растения и морские водоросли содержат большие количества натрия. Литий накапливается в некоторых сортах табака, рубидий — в некоторых сортах свеклы. Рубидий всегда содержат также виноградные вина (в среднем: белые — 0,5 *мг/л*, красные — 1,1 *мг/л*).

16) До введения в практику электролитического метода металлический натрий получали накаливанием соды с углем по реакции: $Na_2CO_3+2C+244$ *ккал* $= 3CO+2Na$. Схема установки для его получения электролизом расплавленного NaCl показана на рис. XIII-11. Ванна состоит из стального кожуха с шамотной футеровкой, графитовым анодом (А) и кольцевым железным катодом (К), между которыми расположена сетчатая диафрагма. Электролитом обычно служит не чистый NaCl (т. пл. 800 °С), а более легкоплавкая смесь из приблизительно 40% NaCl и 60% $CaCl_2$, что дает возможность работать при температурах около 580 °С. Собирающийся в верхней части кольцевого катодного пространства и переходящий в сборник металлический натрий содержит небольшую (до 5%) примесь кальция, который затем почти полностью выделяется (растворимость Ca в жидком натрии при температуре его плавления равна лишь 0,01%). По мере хода электролиза в ванну добавляют NaCl. Расход электроэнергии составляет около 15 *квт·ч* на 1 *кг* Na.

17) Выработка металлических K и Li несравненно меньше, чем натрия. Литий получают электролизом расплава LiCl + KCl, а калий — действием паров натрия на расплав KCl, поступающий противотоком к ним в специальных дистилляционных колоннах (из верхней части которых выходят пары калия). Рубидий и цезий в больших

масштабах почти не добываются. Для получения небольших количеств этих металлов удобно пользоваться нагреванием в вакууме их хлоридов с металлическим кальцием. По технологии рубидия и цезия имеется обзорная статья *.

18) Все щелочные металлы кристаллизуются по типу центрированного куба (рис. XII-11) с расстояниями между атомами (Å): 3,04 (Li), 3,71 (Na), 4,62 (K), 4,87

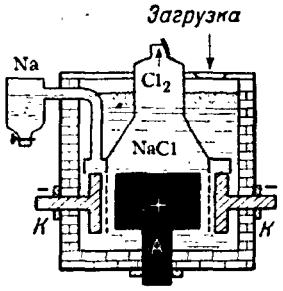


Рис. XIII-11. Схема электролизера для получения металлического натрия.

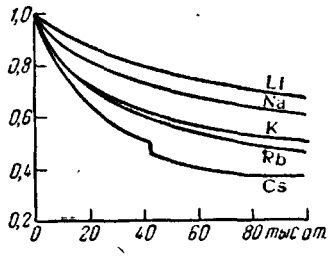


Рис. XIII-12. Относительный объем щелочных металлов под давлением.

(Rb), 5,26 (Cs). Они отличаются исключительно высокой сжимаемостью, быстро возрастающей при переходе от Li к Cs. Ход изменения объема щелочных металлов при высоких давлениях показан на рис. XIII-12. Если принять объем металла в обычных условиях за единицу, то под давлением в 100 000 *ат* он становится равным:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Относительный объем . . .	0,672	0,606	0,500	0,473	0,368

Для твердого цезия известны три полиморфные модификации, области существования которых показаны на рис. XIII-13 (координаты тройных точек 25,4 тыс. *ат* и 191 °С; 47,2 тыс. *ат* и 90 °С). Переход от CsII к CsIII сопровождается уменьшением объема на 9%. Возможно, что обычный для цезия желтоватый оттенок обусловлен ничтожными примесями его соединений, а в очень чистом состоянии он серебристо-белый (как и остальные щелочные металлы).

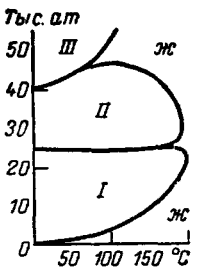


Рис. XIII-13. Диаграмма состояния цезия.

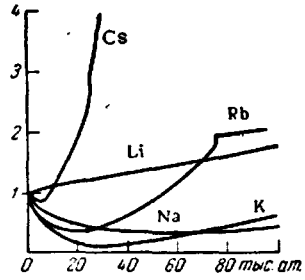


Рис. XIII-14. Изменение относительного электросопротивления щелочных металлов под давлением.

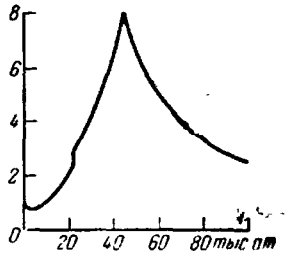


Рис. XIII-15. Влияние давления на относительное электросопротивление цезия.

19) Повышение давления отражается и на электрическом сопротивлении щелочных металлов (рис. XIII-14). Причиной своеобразного хода кривой цезия (рис. XIII-15) является, по-видимому, сперва — при 23 тыс. *ат* — изменение кристаллической решетки (от центрированного куба к кубу с центрированными гранями), а затем — при 42 тыс. *ат* — самой электронной структуры атома: переход под действием внешнего давления 6*s*-электрона на уровень 5*d* (ср. XI § 6 доп. 9). При давлениях соответственно в 75 и 190 тыс. *ат* происходит, по-видимому, аналогичные переходы и у атома ру-

* Плющев В. Е., Шахно И. В., Успехи химии, 1957, № 8, 944.

бидия. Плавление Na и K сопровождается значительным (примерно вдвое) увеличением их удельного электросопротивления.

20) Температуры плавления щелочных металлов с увеличением внешнего давления последовательно возрастают и приблизительно выравниваются. Так, при 30 тыс. *ат* у Li, Na, K и Rb они соответственно равны 234, 248, 251 и 267 °C. Кривая плавления цезия имеет два максимума: при 197 °C и 22,5 тыс. *ат* (CsI) и при 198 °C и 30,5 тыс. *ат* (CsII). Некоторые другие тепловые характеристики рассматриваемых элементов сопоставлены ниже (*ккал/г-атом*):

	Li	Na	K	Rb	Cs
Теплота плавления	0,69	0,63	0,57	0,53	0,50
Теплота атомизации (при 25 °C) . . .	38,4	25,9	21,4	19,6	18,7
Теплота испарения	32,2	21,3	18,5	16,5	15,8

Для критических параметров даются следующие значения:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Критическая температура, °K	3600	2400	2000	1800	1700
Критическое давление, *бар*	1000	365	179	124	102

21) В парах щелочные металлы главным образом одноатомны (содержание молекул $Э_2$ составляет лишь несколько процентов). Обусловлено это малой устойчивостью двухатомных молекул, что видно из сопоставления их энергий диссоциации (при 25 °C):

	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Ядерное расстояние, Å	2,67	3,08	3,93	4,32	4,55
Энергия диссоциации, *ккал/моль* . .	25,5	17,3	11,8	10,8	10,4

Как и у галоидов (VII § 4), молекула $Э_2$ тем устойчивее, чем меньше ядерное расстояние.

22) Если бы из молекул $Э_2$ могла образоваться кристаллическая решетка, ее устойчивость обеспечивалась бы лишь слабыми межмолекулярными силами. Энергия атомизации такой решетки (по расчету на 1 *г-атом*) не очень отличалась бы от половины энергий связей в самих молекулах. Сопоставление этих величин с действительными энергиями атомизации лития и его аналогов наглядно показывает, что металлическая структура для них гораздо (примерно в 3 раза) энергетически выгоднее молекулярной. Хотя d(ЭЭ) в металле существенно больше, чем в молекуле, и каждая *отдельная* связь Э—Э соответственно ослаблена, *число* связей атома с его ближайшими соседями в металле — 8 — гораздо больше, что и увеличивает *общую* энергию взаимодействия.

23) Пары щелочных металлов окрашены в характерные цвета: Na — в пурпурно-красный, K — в фиолетовый, Rb — в оранжевый. Характерно окрашены также коллоидные растворы этих металлов (например, Na в эфире имеет окраску от пурпурно-фиолетовой до синей, а K — синевато-зеленую).

24) Внешне проявляющееся в виде окрашивания пламени испускания нагретыми атомами щелочных металлов световых лучей обусловлено перескоком электронов с более высоких на более низкие энергетические уровни. Например, характерная желтая линия спектра натрия (слагающаяся из волн с длинами 5890 и 5896 Å) возникает при перескоке электрона с уровня $3p$ на уровень $3s$. Очевидно, что для возможности такого перескока необходимо предварительное возбуждение атома, т. е. перевод одного или нескольких его электронов на более высокий энергетический уровень. В рассматриваемом случае возбуждение достигается за счет теплоты пламени (и требует затраты 48 *ккал/г-атом*), вообще же оно может последовать в результате сообщения атому энергии различных видов. Другие щелочные металлы вызывают появление следующих окрасок пламени (в скобках приводятся длины наиболее ярких линий видимого спектра): Li — карминово-красной (6708), K — фиолетовой (4044), Rb — синевато-красной (4202), Cs — синей (4555 Å).

25) Спектр люминесценции ночного неба показывает постоянное наличие в ней желтого излучения натрия. Высота места его возникновения оценивается в 200—300 *км*,

т. е. атмосфера на этих высотах содержит атомы натрия (конечно, в ничтожных количествах). Возникновение излучения описывается рядом элементарных процессов (звездочкой показано возбужденное состояние; M — любая третья частица — O_2, O, N_2 и др.): $Na + O + M = NaO + M^*$, затем $NaO + O = O_2 + Na^*$ и, наконец, $Na^* = Na + h\nu$.

26) В лучах Солнца атомы натрия испытывают прямое фотохимическое возбуждение и интенсивно светятся характерным для них желтым светом. Это было использовано для создания «искусственной кометы» путем испарения заключенного в ракете натрия (за счет тепла сгорания термита) на высоте 150 тыс. *км* над Землей. Образовавшееся облако паров натрия за 4 *мин* достигло в поперечнике 600 *км* и было доступно непосредственному наблюдению. Его характеристики (интенсивность свечения, скорость рассеивания и др.) дали важные указания на некоторые особенности верхней атмосферы.

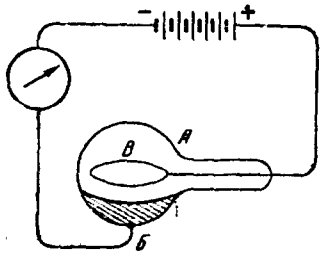


Рис. XIII-16. Схема установки для обнаружения фотоэффекта.

27) Так как у лития и его аналогов работа выхода электрона с поверхности металла невелика, такой выход может происходить под действием освещения их видимым светом (за счет энергии поглощаемых фотонов). На этом явлении, которое носит название фотоэлектрического эффекта, основана работа фотоэлементов (X § 4 доп. 8).

Упрощенная схема установки для исследования фотоэффекта показана на рис. XIII-16. На дне эвакуированного (с выкачанным воздухом) сосуда *A* помещается зеркало из тонкого слоя щелочного металла *Б*, соединенное с внешней цепью. Над зеркалом внутри сосуда расположено кольцо *B* из платиновой проволоки, тоже соединенное с внешней цепью. В последнюю включены также гальванометр и вспомогательная батарея.

При отсутствии освещения цепь между *Б* и *B* разомкнута и ток в ней не идет. Напротив, при освещении поверхности щелочного металла с нее срываются электроны,

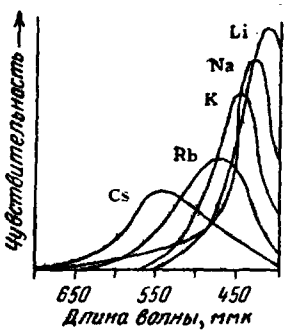


Рис. XIII-17. Фотоэлектрическая чувствительность щелочных металлов.

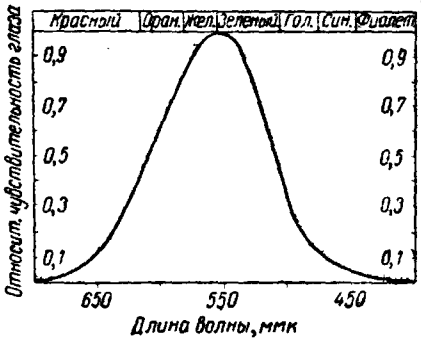


Рис. XIII-18. Относительная чувствительность глаза к различным цветам спектра.

которые попадают на кольцо *B*, обуславливая тем самым замыкание цепи и возникновение в ней постоянного тока, что тотчас же отмечается гальванометром. Развиваемое в установке напряжение тока пропорционально частоте колебаний падающих лучей, а его сила — интенсивности освещения.

Относительная фотоэлектрическая чувствительность отдельных щелочных металлов к различным длинам волн видимого света показана на рис. XIII-17 (ординаты для лития уменьшены в пять раз). Из сопоставления последнего с рис. XIII-18 следует, что по степени восприятия различных цветов спектра наиболее приближается к человеческому глазу цезий.

28) Как видно из рис. XIII-18, чувствительность глаза по отношению к свету разных цветов очень различна (максимальна она для $\lambda = 555$ *ммк*). Обстоятельство это

весьма важно, так как более 85% всех впечатлений человека имеет зрительное происхождение. Установлено, что глаз гораздо быстрее утомляется при восприятии красных и синих цветов, чем зеленого, что под действием красного цвета внутриглазное давление повышается, а под действием зеленого снижается (по сравнению с обычным белым светом), что синий цвет действует успокаивающе на некоторых психических больных (страдающих манией преследования). Оказалось, что при освещении электролампами из избирательно задерживающего желтые лучи стекла все предметы выглядят гораздо более четкими. Было показано также, что производительность труда повышается до 25%, если стены производственных помещений и различные находящиеся в них предметы имеют разную окраску. Все эти особенности цветового восприятия человека начинают серьезно учитываться при разработке проблем промышленной эстетики.

29) Область цветового восприятия животных может быть существенно иной, чем у человека. Например, пчела хорошо видит в ультрафиолетовом свете и различает другие цвета спектра, кроме красного (который кажется ей черным), а кошка вообще не различает цвета, и все они представляются ей лишь различными оттенками серого (как в обычном телевизоре). Сообщалось, что желтый цвет отпугивает акул.

Развитие растений стимулируется красным освещением и угнетается синим. Вместе с тем на культуре лука было сделано интересное наблюдение: оказалось, что красное освещение способствует повышению содержания углеводов, а синее — белков.

30) При хранении металлического калия в соприкосновении с воздухом поверхность его постепенно покрывается более или менее толстым слоем перекиси (с промежуточной прослойкой из окиси). Пользование такими окислившимся калием (а также рубидием и цезием) иногда влечет за собой сильные взрывы, обусловленные возникновением непосредственного контакта между перекисью и металлом (например, при его разрезании). В случае натрия подобная опасность не грозит, так как при обычных условиях он окисляется только до окиси.

Хранить натрий и калий следует в плотно закрытых сосудах под слоем сухого и нейтрального керосина. Недопустим их контакт с кислотами, водой, хлорированными органическими соединениями (CCl_4 и т. п.) и твердой двуокисью углерода. Нельзя накапливать мелкие обрезки калия, которые окисляются особенно легко (из-за своей относительно большой поверхности). Неиспользованные остатки калия и натрия при малых их количествах уничтожают взаимодействием с избытком спирта, при больших — сжиганием на углях костра. Загоревшиеся в помещении щелочные металлы лучше всего тушить, засыпая сухим порошком кальцинированной соды.

31) С рядом металлов (Ag, Au, Cd, Zn, Pb и др.) натрий сплавляется, тогда как с другими (Al, Fe, Ni, Cr, Mn и др.) сплавов не образует. Все щелочные металлы растворимы в ртути (хуже других — литий), причем с повышением температуры растворимость увеличивается.

32) Натрием широко пользуются при синтезах органических соединений и отчасти для получения некоторых его производных. В ядерной технике он используется как теплоноситель. Создающий яркий желтый свет электрический разряд в парах натрия является наиболее экономичным (но неприятным по сообщаемым им окружающим предметам оттенкам) источником искусственного освещения с коэффициентом полезного действия тока до 70%. Проведены успешные опыты по созданию натриевого электрокабеля (с полиэтиленовой обкладкой) для токов высокого напряжения. В виде амальгамы натрий часто применяется как энергичный восстановитель.

Литий имеет совершенно исключительное значение для термоядерной техники. В резиновой промышленности он используется при выработке искусственного каучука (как катализатор полимеризации), в металлургии — как ценная присадка к некоторым другим металлам и сплавам. Например, присадка лишь сотых долей процента лития сильно повышает твердость алюминия и его сплавов, а присадка 0,4% лития к свинцу почти в три раза повышает его твердость, не ухудшая сопротивления на изгиб. Имеются указания на то, что подобная же присадка цезия сильно улучшает механические свойства магния и предохраняет его от коррозии, однако такое его использование

вряд ли вероятно из-за дороговизны металла: на мировом рынке (1960 г.) и цезий, и рубидий расценивались в 7,5 раза дороже серебра.

Цезий применяется главным образом для изготовления фотоэлементов, а рубидий и его соединения пока почти не используются. Между тем скоро они будут получаться в больших количествах как один из продуктов переработки соликамских карналлитов (содержащих 0,003—0,012 вес.% RbCl и около 0,0002 вес.% CsCl). Поэтому важной становится проблема изыскания рациональных путей ассимиляции рубидия (XI § 4 доп. 9).

33) Пары калия находят интересное использование в установках для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую — т. н. магнитогидродинамических генераторах. Принцип их работы основан на том, что в пропускаемом с большой скоростью сквозь интенсивное магнитное поле сильно нагретом потоке частично ионизированного газа (*«плазме»*) возникает электрический ток. Так как пары калия сравнительно легко ионизируются, введение его соединений (например, K_2CO_3)

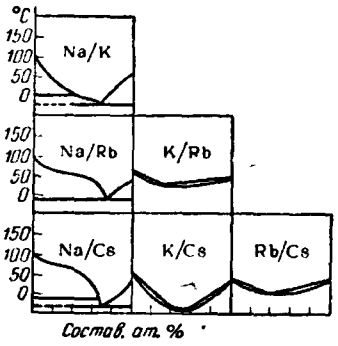


Рис. XIII-19. Диаграммы плавкости бинарных систем щелочных металлов

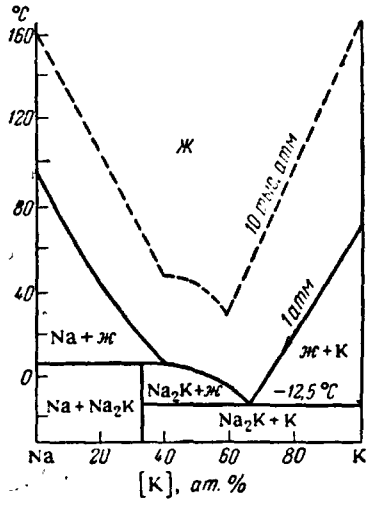


Рис. XIII-20. Диаграмма состояния системы Na — K.

в продукты сгорания топлива позволяет существенно повысить электропроводность плазмы при относительно низких температурах (порядка 2500 °C). Первый МГД — генератор мощностью 25 тыс. *квт* уже работает в Москве.

34) Другой интересный путь возможного использования относительно легкой ионизируемости атомов щелочных металлов связан с проблемой ионного двигателя. Если ионизацией паров (например, в электрической дуге) создать плазму, затем электрическим полем разделить ионы $Э^+$ и электроны, разогнать их при помощи ускорителей и вновь соединить у выхода из сопла ракеты, то вылетающий поток атомов создает реактивную тягу. Последняя очень мала, но может быть использована уже находящейся в космическом пространстве ракетой для постепенного набора скорости или изменения траектории полета. Подсчеты показывают, что расходующий 500 *г* цезия в час ионный двигатель способен обеспечить космическому кораблю с массой в 1 тыс. *т* ускорение порядка 1 *м/сек²* и конечную скорость до 150 тыс. *км/сек*. Источником энергии при этом должна быть атомная электростанция.

35) Как видно из схематически сопоставленных на рис. XIII-19 диаграмм плавкости, отношение щелочных металлов друг к другу различно: Li с другими не смешивается, Na с более тяжелыми образует эвтектики, а для остальных систем характерны твердые растворы. Наиболее практически важна (в частности, для атомной промышленности) система Na—K, диаграмма состояния которой при обычном и высоком давлении показана на рис. XIII-20.

Жидкий в обычных условиях сплав (приблизительно 30—80 ат.% K) находит использование при органических синтезах. В лабораторных условиях его обычно готовят путем сдавливания очищенных от окисных пленок кусочков калия и натрия в фарфо-

ровой ступке под слоем керосина (операция довольно опасна, так как взаимодействие сопровождается вспышками). В технике этим сплавом (заключенным в систему труб) пользуются иногда для быстрого переноса тепла. Интересно, что образование его сопровождается некоторым сжатием системы, но одновременно с этим ее сжимаемость не уменьшается, а возрастает. Также интересно, что при длительном пропускании сквозь жидкий сплав постоянного тока у анода накапливается не какой-либо один из двух металлов, а тот, которого в сплаве меньше. Вместе с тем результаты структурного исследования этого сплава говорят за наличие тенденции к образованию пар из разных атомов.

36) Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы щелочных металлов сопоставлены ниже (*в*):

Li	Na	K	Rb	Cs
−3,03	−2,71	−2,93	−2,93	−2,92

Потенциалы эти практически не зависят от pH среды. Энергии гидратации катионов равны (*ккал/моль*): 127 (Li^+), 101 (Na^+), 81 (K^+), 75 (Rb^+), 67 (Cs^+).

37) В соответствии с ходом изменения ионизационных потенциалов щелочных металлов можно было бы ожидать, что и ряду напряжений левее всех будет располагаться Cs, правее — Li. Наблюдаемое на опыте высокое значение нормального потенциала лития обусловлено большой энергией гидратации его положительного иона. Действительно, за счет гидратации иона $Э^+$ (по схеме $Э^+ + aq \rightleftarrows Э^+$) имеющее место у электрода равновесие $Э \rightleftarrows Э^+ + e$ должно смещаться вправо, и тем больше, чем энергичнее данный ион гидратируется. Этим же обусловлено и выравнивание нормальных потенциалов тяжелых щелочных металлов.

38) Щелочные металлы растворимы в жидком аммиаке (IX § 1 доп. 27) и некоторых органических аминах. Из раствора лития в жидком аммиаке был выделен нейтральный аммиакат $Li(NH_3)_4$, аналогичный подобным же соединениям щелочноземельных металлов (XII § 3 доп. 31), из раствора натрия в пиридине — темно-зеленый комплекс $Na(C_5H_5N)_2$, а для лития известен аналогичный комплекс с дипиридилом — Li Dipy. Интересна растворимость калия (но не натрия) в тетрагидрофуране, диглиме и некоторых других эфирах — образующиеся разбавленные (лишь около 10^{-4} *г-атом/л*) голубые растворы в отсутствие воздуха устойчивы. Аналогичный голубой раствор калия может быть при 0 °C получен и в воде (освобожденной от растворенного воздуха), но он неустойчив. Подобные системы, как и в случае жидкого аммиака (IX § 1 доп. 27), содержат сольватированные катионы и поляроны.

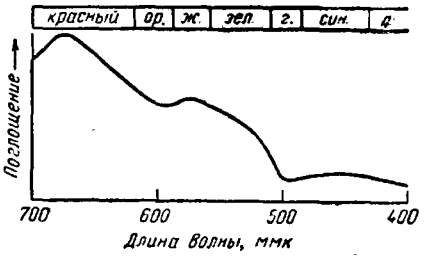


Рис. XIII-21. Светопоглощение гидратированного электрона.

39) В водном растворе калия таким полярономявляется гидратированный электрон — e'. Возникновение его по схеме $K + aq \rightleftarrows K^+ + e'$ связано с тем, что сумма теплот гидратации K^+ (81 *ккал/моль*) и e^- (38 *ккал/моль*) практически равна сумме теплот атомизации калия (21 *ккал/моль*) и ионизации его атома (100 *ккал/моль*). При отсутствии других возможностей (в частности, окислителей) гидратированный электрон взаимодействует с водой по схеме $e' + H_2O \rightleftarrows H + OH'$ (энергия активации 5 *ккал/моль*), причем $K = [H][OH']/[e'][H_2O] = 7 \cdot 10^{-7}$. Кислая среда смещает равновесие вправо, щелочная — влево. Однако из-за реакции $H + H = H_2\uparrow$ оно быстро нарушается.

Довольно значительные концентрации гидратированных электронов могут быть получены пропусканием атомарного водорода в сильно щелочную среду (pH > 12). Атом водорода диссоциирует при этом по схеме $H + aq \rightleftarrows H^+ + e'$, т. е. ведет себя как слабая кислота ($K = 2 \cdot 10^{-10}$). Характер светопоглощения гидратированного электрона в щелочной среде показан на рис. XIII-21 (в чистой воде максимум приходится на 720 *ммк*).

Как и всякий полярон, e' представляет собой образование, в котором e поляризационно связан с частицами среды. Предполагается, что электрон находится в тетраэдрическом окружении четырех молекул воды. Заряд его распределяется, по-видимому, в области с радиусом 1,4 Å. Существует также предположение, что сольватируются не единичные электроны, а их пары (с антипараллельными спинами), т. е. раствор содержит поляроны типа e_2''. Наличие подобных сольватированных аммиаком электронных пар весьма вероятно для синих диамагнитных растворов натрия в жидком NH_3 (IX § 1 доп. 27).

Гидратированный электрон является чрезвычайно сильным восстановителем (для нормального потенциала дается значение —2,86 *в*). Он способен восстанавливать некоторые ионы ($Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$), не реагирующие с атомарным водородом, и особенно активен по отношению к частицам с непарными электронами (NO и др.). Его взаимодействие с катионами идет тем быстрее, чем выше их заряды и больше радиусы, а с анионами — чем их заряды ниже. В сложных системах его атака как восстановителя направляется обычно на наиболее электроположительный участок молекулы.

40) Взаимодействие растворенного в жидком аммиаке щелочного металла с окисью углерода сопровождается образованием белых (или имеющих бледные цветные оттенки) солеобразных продуктов состава ЭСО. Строение их отвечает формуле $Э_2^{+}[OC{\equiv}CO]^{2-}$ с параметрами аниона $d(OC) = 1{,}37$ и $d(CC) = 1{,}19$ Å. Те же продукты могут быть получены прямым взаимодействием щелочных металлов (кроме Li) с окисью углерода при температурах ниже 230 °С (тогда как при более высоких температурах образуются соли гексаоксибензола — $M_6C_6O_6$). Таким образом, рассматриваемые соединения являются в действительности не карбонилами щелочных металлов, а производными оксиацетилена (или гексаоксибензола).

Вещества эти гигроскопичны и пирофорны. Нагревание их в вакууме сопровождается разложением по схеме $2Э_2C_2O_2 = Э_2CO_3 + Э_2O + 3C$. С водой они взаимодействуют бурно (вплоть до взрыва). При обработке белого $Na_2C_2O_2$ водяным паром он становится красным, затем фиолетово-черным, после чего за несколько дней превращается в вязкую красную жидкость. Подобная же обработка черного $K_2C_2O_2$ ведет к его покраснению и затем пожелтению. Первоначально желтый раствор $K_2C_2O_2$ в большом количестве воды быстро краснеет. При упаривании он вновь желтеет. Из него были выделены темно-желтые кристаллы кроконата калия — $K_2C_5O_5$ (кроконовая кислота представляет собой пятичленный цикл из трех групп CO и двух COH с двойной связью C=C между ними).

Образование взрывчатого $K_2C_2O_2$ может происходить также при накаливании смеси поташа с углем. Поэтому для получения металлического калия такой метод непригоден (ср. доп. 16).

41) При действии CO_2 на осажденный в вакууме тонкий слой цезия образуется синее вещество состава Cs_2CO_2. Так как оно гидролизуется по схеме $Cs_2CO_2 + H_2O = CsOH + HCOOCs$, строение его должно отвечать формуле CsCOOCs (т. е. оно может рассматриваться как продукт замещения на цезий обоих атомов водорода муравьиной кислоты). Нагревание под вакуумом сопровождается частичным отщеплением цезия с образованием его оксалата: $2CsCOOCs = 2Cs + Cs_2C_2O_4$.

42) Металлический цезий способен присоединять этилен с образованием твердого коричневого продукта состава $C_2H_4Cs_2$. Водой это соединение разлагается на C_2H_6 и CsOH. В реакцию с бензолом цезий медленно вступает уже при обычных температурах, образуя черный осадок C_6H_5Cs (который на воздухе самовоспламеняется). Рубидий реагирует подобным же образом, но лишь при 70° С. Другие щелочные металлы с бензолом не взаимодействуют.

43) Чистая Na_2O_2 бесцветна, но поступающий в продажу препарат обычно имеет желтую окраску (из-за примеси около 10% NaO_2).

Содержащийся в перекиси натрия ион O_2^{2-} [$d(OO) = 1{,}50$ Å] может быть модельно представлен как эллипсоид вращения с продольным диаметром около 4,16 Å

и поперечным — около 2,46 Å. Термическое разложение по схеме $2Na_2O_2 = 2Na_2O + O_2$ начинает становиться заметным уже с 400 °С, а давление кислорода в 1 *атм* достигается при 636 °С. Под его избыточным давлением Na_2O_2 плавится при 600 °С.

При взаимодействии Na_2O_2 с водой происходит сильное разогревание, обусловленное образованием гидрата $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Известно также кристаллическое соединение состава $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$, теряющее воду при хранении в эксикаторе над серной кислотой. Аналогичное соединение калия кристаллизуется без воды. Оба вещества могут быть получены путем обработки соответствующих гидроокисей крепкой перекисью водорода при 0 °С.

44) При осторожной обработке перекиси натрия охлажденным до 0 °С спиртом по реакции $Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + NaOOH$ в виде белого порошка осаждается кислая соль перекиси водорода. Вещество это — гидроперекись натрия — отдает кислород еще легче, чем Na_2O_2, а с двуокисью углерода образует $NaHCO_4$ (X § 1 доп. 50).

45) Чистая или содержащая различные добавки (например, хлорной извести с примесью солей Ni или Cu) перекись натрия носит техническое название «оксилит». Смешанные препараты оксилита особенно удобны для получения кислорода, который выделяется ими под действием воды. Спрессованный в кубики оксилит может быть использован для получения равномерного тока кислорода в обычном аппарате для получения газов.

46) При сжигании лития в токе кислорода наряду с Li_2O образуются также небольшие количества перекиси лития — Li_2O_2. В индивидуальном состоянии она может быть получена взаимодействием кипящего раствора LiOH (2 *г/л*) с 30%-ным раствором H_2O_2. Образующийся осадок состава $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ промывают спиртом и затем выдерживают под вакуумом над фосфорным ангидридом (что ведет к потере и H_2O, и H_2O_2). Термическое разложение перекиси лития по схеме $2Li_2O_2 = 2Li_2O + O_2$ наступает около 300 °С. По перекиси лития имеется монография *.

47) Нехарактерные для K, Rb и Cs перекиси $Э_2O_2$ могут быть получены в виде белых (или желтоватых) осадков действием точно рассчитанного количества кислорода на растворы соответствующих металлов в жидком аммиаке. Избытком кислорода они легко переводятся в надперекиси $ЭO_2$ (причем промежуточно образуются смеси $Э_2O_2$ и $ЭO_2$, в том числе состава $Э_2O_3$). По окислительным свойствам все перекиси $Э_2O_2$ других щелочных металлов похожи на перекись натрия.

48) Характерные для K, Rb и Cs надперекиси $ЭO_2$ могут быть получены сжиганием металлов на воздухе [их теплоты образования из элементов практически одинаковы: 68 (K, Rb) или 69 (Cs) *ккал/моль*]. Они представляют собой твердые желтые вещества, кристаллические решетки которых подобны решетке CaC_2 (рис. X-5), т. е. образованы ионами $Э^+$ и O_2^-. Входящий в их состав молекулярный ион O_2^- характеризуется ядерным расстоянием $d(OO) = 1{,}28$ Å, силовой константой связи $k = 6{,}2$ и вероятным строением $[\ddot{O}=\ddot{O}]^-$, а энергия его образования по схеме $O_2 + e = O_2^-$ равна 22 *ккал/моль* (VIII § 1 доп. 13).

Термический распад надперекисей по схеме $ЭO_2 \rightarrow Э_2O_2 \rightarrow Э_2O$ начинает становиться заметным около 400 °С (по другим данным, при атмосферном давлении KO_2 устойчива до 530 °С). С водой они реагируют по схеме $2ЭO_2 + 2H_2O = 2ЭOH + H_2O_2 + O_2$ (в случае KO_2 тепловой эффект равен 13 *ккал/моль*), а со способными окислиться веществами реакции протекают настолько бурно, что могут сопровождаться взрывом.

49) Надперекись калия (KO_2) нередко вводится в состав оксилита. Его взаимодействие с двуокисью углерода идет в этом случае по суммарному уравнению $Na_2O_2 + 2KO_2 + 2CO_2 = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2O_2 + 100$ *ккал*, т. е. двуокись углерода заменяется равным объемом кислорода.

50) Нагреванием Na_2O_2 до 400 °С под давлением кислорода в 150 *ат* может быть получена надперекись натрия (NaO_2), аналогичная соответствующим производным K, Rb и Cs, но менее устойчивая и характеризующаяся решеткой типа пирита (рис. XIV-41).

* Добрынина Т. А. Перекись лития. М., «Наука», 1964, 51 с.

с $d(OO) = 1{,}33$ Å. Теплота ее образования из элементов равна 62 *ккал/моль*. Она представляет собой желтый гигроскопичный порошок, быстро разлагающийся во влажном воздухе. При 100 °С надперекись натрия взаимодействует с окисью углерода по уравнению: $2NaO_2 + CO = Na_2CO_3 + O_2$. Аналогично идет реакция с двуокисью углерода при обычной температуре, но ниже 10 °С образуется надкарбонат: $2NaO_2 + 2CO_2 = Na_2C_2O_6 + O_2$. При —80 °С цвет NaO_2 меняется на белый, что сопровождается изменением также магнитных свойств.

51) Взаимодействием O_3 с суспензией Li_2O_2 во фреоне-12 (X § 1 доп. 164) при —65 °С было получено желтое твердое вещество с содержанием до 45% LiO_2. Эта надперекись способна, по-видимому, существовать лишь ниже —35 °С. По строению она подобна надперекиси натрия.

52) Кроме щелочных металлов надперекиси известны только для элементов подгруппы кальция. В индивидуальном состоянии они не выделены, но разложением при определенных условиях перекисных производных типа $ЭO_2 \cdot 2H_2O_2$ были получены смеси состава $xЭ(OH)_2 \cdot yЭO_2 \cdot zЭ(O_2)_2$ со следующим максимальным содержанием надперекисей (вес.%): 40 (Ca), 30 (Sr) и 11 (Ba). При хранении вне контакта с воздухом они устойчивы, а с водой бурно взаимодействуют, отщепляя надперекисный кислород. Из производных комплексных катионов получена устойчивая до 100 °С желтая надперекись тетраметиламмония — $[N(CH_3)_4]O_2$ (т. пл. 97° С).

53) Лежащий в основе надперекисей радикал гидропероксил (HO_2) способен существовать лишь ничтожные доли секунды, после чего распадается по схеме $2HO_2 = H_2O_2 + O_2$. Однако некоторые его характеристики известны: теплота образования из элементов составляет 5 *ккал/моль*, ионизационный потенциал равен 11,5 *в*, а силовые константы связей $k(HO) = 6{,}5$ и $k(OO) = 6{,}2$. Энергия связи $H — O_2$ оценивается в 47 *ккал/моль*.

Сочетание двух таких радикалов могло бы дать надперекись водорода — H_2O_4. Существует предположение, что она частично образуется в результате взаимодействия атомарного водорода с твердым озоном при —196 °С (по схеме $2H + 2O_3 = 2HO_2 + O_2 = H_2O_4 + O_2$).

54) Кроме рассматривавшихся выше перекисных производных для Na, K, Rb и Cs уже давно были известны «озонокислые соли». Вещества эти образуются в виде оранжево-красной корки на поверхности омываемых током озона твердых гидроокисей. Используя их растворимость в жидком аммиаке (например, до 15 *г*/100 *г* NH_3 для соли калия), удается выделить озониды $ЭO_3$ в более или менее чистом состоянии.

Образование лучше других изученного озонида калия протекает по суммарной схеме $4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$ (причем вода связывается избыточным KOH). Энергия активации этой реакции составляет лишь 3 *ккал/моль*, а теплота образования KO_3 из элементов равна 62 *ккал/моль*. Он представляет собой красное кристаллическое вещество и является сильнейшим окислителем. При хранении KO_3 медленно распадается по уравнению $2KO_3 = 2KO_2 + O_2 + 11$ *ккал* уже в обычных условиях (быстро и нацело эта реакция протекает при +60 °С). Водой он мгновенно разлагается по суммарной схеме $4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$ (по-видимому, с промежуточным образованием радикалов OH). По сравнению KO_3 является типичной солью, образованной ионами K^+ и O_3^- [с параметрами $d(OO) = 1{,}34$ Å и $\angle OOO = 100°$]. Аналогичные свойства имеют и другие рассматриваемые озониды, причем устойчивость их по ряду Na — K — Rb — Cs возрастает. Так, NaO_3 быстро распадается уже при —10 °С, а CsO_3 — лишь при 100 °С. Последняя соль была синтезирована взаимодействием CsO_2 с озонированным кислородом. Для всех озонидов характерно сильное светопоглощение в области 400—500 *ммк*. Сродство молекулы озона к электрону оказалось равным 67 *ккал/моль* (по другим данным, 44 *ккал/моль*). По озонидам имеется обзорная статья *.

55) Для лития озонид известен лишь в форме красного аммиачного комплекса $[Li(NH_3)_4]O_3$, разлагающегося при отщеплении NH_3. Получен также красный озонид

* Токарева С. А., Успехи химии, 1971, № 2, 295.

аммония — NH_4O_3, уже выше —126 °С разлагающийся по уравнению: $4NH_4O_3 = 4H_2O + 2NH_4NO_3 + O_2$. Гораздо устойчивее (до 25 °С) красный озоиид тетраметиламмония — $[N(CH_3)_4]O_3$. По рассмотренным выше перекисным пронзводным имеется специальная монография *.

56) Получаемая сжиганием металла Li_2O содержит примесь Li_2O_2. Чистая окись лития может быть получена термическим разложением Li_2CO_3 (при 700 °С в вакууме). Применительно к окиси натрия наилучшие результаты дает взанмодействне в вакууме NaN_3 с $NaNO_3$, протекающее по реакции: $5NaN_3 + NaNO_3 = 8N_2 + 3Na_2O$. Окиси K, Rb в Cs рекомендуется получать путем окислення расплавленных металлов недостаточным колнчеством кислорода с последующей отгонкой избытка металла в вакууме. Теплоты образования окисей $Э_2O$ из элементов равны (*ккал/моль*): 143 (Li), 99 (Na), 86 (K), 79 (Rb), 76 (Cs). Производные Li — Rb кристаллизуются по типу CaF_2 (рис. XII-37), а Cs_2O — по типу CdI_2 (рнс. XIII-69) с обратным расположением катионов и аниоиов [d(OCs) = 2,86, d(CsCs) = 4,19 Å]. Окись литня входнт в состав спецнальных стекол (10—24% Li_2O, 2—13% BeO, 70—83% B_2O_3), прозрачных для рентгеновских лучей. При нагреванни белая K_2O желтеет, бледио-желтая Rb_2O краснеет, а оранжевая Cs_2O становится почти черной.

57) Для точек плавления н кипення окнсн лнтня даются значения 1570 и 2600 °С, однако гораздо раньше начинается ее испарение, сопровождающееся частнчной диссоцнацней на элементы (степень которой при 1000 °С оценивается в 10%). Молекула Li_2O, по-видимому, линейна с d(LiO) = 1,60 Å (ср. XII § 2 доп. 28). По ряду Li — Cs летучесть окнслов возрастает. Так, прн давленин 10^{-5} *мм рт. ст.* Li_2O до 980 °С испаряется очень незначительно, нспарение Na_2O становится заметным около 670, K_2O — около 430, а Cs_2O — около 350 °С. Приблизительно при тех же температурах иачинается днсмутацня окислов Na, K, Rb, Cs по схеме $2Э_2O = Э_2O_2 + 2Э$. Расчетным путем было показано, что выше 1800 °С натрий с кислородом не взанмодействует.

58) Некоторые свойства *гидроокисей* щелочных металлов сопоставлены ииже:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Теплота образования из $Э_2O$, *ккал/моль*	11,1	18,1	24,4	25,3	25,1
Плотность, *г/см*^{3}	1,4	2,1	2,1	3,2	3,7
Энергия кристаллической решетки, *ккал/моль*	205	176	153	147	136
Температура плавления, °С	473	321	405	382	346
Растворимость, *моль/л* H_2O					
при 15° С	5,1	15,9	19,2	17,9	25,3
при 30° С	5,2	29,8	22,5	16,9	20,2
Теплота растворения, *ккал/моль*	5,1	10,3	13,2	14,8	17,0

59) Расплавленные гидроокнсн щелочиых металлов нмеют в основном нонную структуру. Так как онн сильно разъедают стеклянную, фарфоровую н (при доступе воздуха) платиновую посуду, для нх плавления пользуются сосудамн нз серебра, ннкеля илн железа. Содержащая 50 мол.% каждого компоиента система NaOH + KOH плавится при 170 °С.

60) Взанмодействне расплавленной гидроокнси натрня со способными окисляться металламн идет в основном по схеме (для двухвалентиого M) $2NaOH + M = MO + Na_2O + H_2$, причем практнчески нерастворнмый в расплавленных щелочах водород уходнт из сферы реакцни. По такому тнпу реагируют, например, Ti, Ta, Cr, Mn. В качестве вторнчных реакций иногда могут фигурнровать различные другне процессы, например $Na_2O + MO = Na_2MO_2$ (у Be) нлн $Na_2O + M = MO + 2Na$ (прн избытке M). С металлнческнм натрием расплав NaOH реагнрует по схеме: $2Na + NaOH \rightleftarrows NaH + Na_2O$.

61) Нагреванне гидроокнси литня выше точкн плавлеиня ведет к термическому разложеиию по схеме $2LiOH = Li_2O + H_2O$, которое становится заметным примерно

* Вольнов И. И Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелчноземельных металлов. М., «Наука», 1964, 123 с.

с 600 °С (а давление диссоциации в 1 *атм* достигается при 1070 °С). Гидроокиси остальных щелочных металлов не отщепляют воду даже при нагревании до температур их кипения (NaOH — 1378, KOH — 1270 °С). Однако выше 2000 °С становится заметной их диссоциация на металл и радикал OH (IV § 3 доп. 3) по схеме $ЭОН + Q$ *ккал* $\rightleftarrows Э + OH$, причем Q = 101 (Li), 77 (Na), 81 (K), 83 (Rb), 91 (Cs).

62) При сравнительно низких температурах пары рассматриваемых гидроокисей состоят преимущественно из димерных молекул [например, при 660 °С парциальные давления NaOH и $(NaOH)_2$ составляют соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*]. Для теплот димеризации по схеме $2ЭОН = (ЭОН)_2$ даются значения (*ккал*): 54 (Na), 48 (K), 45 (Rb), 40 (Cs), а для сродства газообразных молекул гидроокисей к протону — $ЭОН + H^+ = ЭОН_2^+$ — значения 241 (Li), 248 (Na), 263 (K), 269 (Cs).

63) Результаты микроволновой спектроскопии насыщенных паров KOH и CsOH при 600 °С говорят в пользу линейности обеих молекул [при принятии $d(OH) = 0{,}97$ Å для $d(KO)$ и $d(CsO)$ получается соответственно 2,18 и 2,40 Å]. Аналогичные данные были получены и для RbOH [$d(RbO) = 2{,}30$, $d(OH) = 0{,}95$ Å]. Не исключено, что эти несколько неожиданные результаты обусловлены недоучетом димеризации. Для дипольного момента CsOH в парах дается $\mu = 7{,}1$.

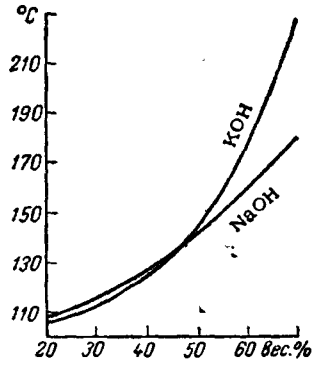


Рис. XIII-22. Температуры кипения растворов щелочей.

64) Из растворов LiOH и NaOH выделяются при обычных условиях с одной молекулой кристаллизационной воды, KOH — с двумя. Давление водяного пара над насыщенными растворами гидроокисей натрия и калия при 25 °С равно соответственно 1,72 и 1,94 *мм рт. ст.* Как видно из рис. XIII-22, температуры кипения растворов этих щелочей до их 50%-ного содержания близки друг к другу, а затем расходятся. Константы диссоциации ЭОН оцениваются соответственно в 1,5 (Li), 3,4 (Na), 5,1 (K). Гидроокиси натрия и калия хорошо растворимы в метиловом и этиловом спиртах: соответственно 23,6 и 14,7 (NaOH) или 35,5 и 27,9 (KOH) вес.% при 28 °С. Растворимость NaOH и KOH в жидком аммиаке очень мала (соответственно $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ вес.% при —40 °С), тогда как растворимость RbOH и CsOH гораздо больше (порядка 1 *г*/100 *мл* при —40 °С).

65) В промышленности часто приходится иметь дело с крепкими водными растворами NaOH и KOH, концентрации которых выражают обычно в весовых процентах или плотностью. Для возможности быстрого (хотя и грубого) пересчета одних величин на другие полезно запомнить, что у этих растворов первые два десятичных знака плотности (*г*/*см*³) приблизительно соответствуют процентному содержанию:

Содержание, %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Плотность NaOH	1,055	1,11	1,17	1,22	1,28	1,33	1,38	1,43	1,48	1,53
Плотность KOH	1,045	1,09	1,14	1,19	1,24	1,29	1,34	1,40	1,46	1,51

66) Под действием едких щелочей кожа человеческого тела сильно разбухает и становится скользкой; при более продолжительном действии образуется очень болезненный глубокий ожог. Особенно опасны едкие щелочи для глаз (работать рекомендуется в защитных очках). Попавшую на руки или платье щелочь следует тотчас же смыть водой, затем смочить пораженное место очень разбавленным раствором какой-либо кислоты и вновь промыть водой. Ткани из волокон животного происхождения быстро разрушаются от действия щелочей, тогда как растительные волокна по отношению к ним довольно устойчивы (наоборот, кислоты быстрее разъедают волокна растительного происхождения, чем животного).

67) Электролиз растворов NaCl (и KCl) является одним из основных процессов химической промышленности, так как ведет к одновременному получению двух весьма

важных для техники веществ — едкой щелочи и свободного хлора (VII § 2). В качестве побочного продукта получается также водород.

Важнейшим условием правильной работы электролитической установки является отсутствие взаимодействия между образующимися продуктами (щелочью и хлором), что может быть достигнуто возможно полным исключением перемешивания анодной и катодной жидкостей. При особенно часто применяемом диафрагменном методе (рис. VII-4) анодное и катодное пространства отделяются друг от друга диафрагмой из хорошо проницаемого для жидкостей асбестового картона. Анод изготовляется из графита, катод — из железа. В процессе электролиза раствор щелочного хлорида непрерывно подается в анодное пространство, а из катодного непрерывно вытекает раствор смеси щелочного хлорида и щелочи. При его упаривании хлорид выкристаллизовывается (растворимость NaCl в 50%-ном растворе NaOH равна лишь 0,9%). Полученный раствор NaOH выпаривают в железных чанах, после чего сухой остаток переплавляют.

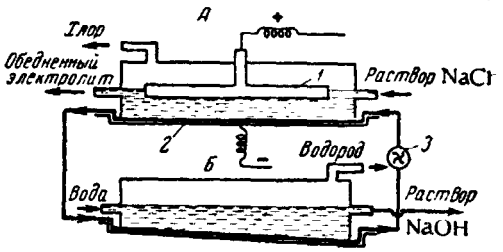


Рис. XIII-23. Принципиальная схема ртутного метода.

68) Принципиальная схема установки для электролиза NaCl по т. н. ртутному методу показана на рис. XIII-23. В электролизере (*А*) с графитовым анодом (*1*) и ртутным катодом (*2*) натрий выделяется на ртути и образует амальгаму, которая переводится в разлагатель (*Б*), где разлагается горячей водой. Образующийся раствор NaOH идет на концентрирование, а ртуть перекачивается насосом (*3*) обратно в электролизер. Получаемая по ртутному методу щелочь отличается большой чистотой.

69) Из труднорастворимых солей натрия наиболее практически важен гексагидроксоантимонат — $Na[Sb(OH)_6]$, осаждением которого пользуются в аналитической химии для открытия натрия. У лития, как правило, малорастворимы соли слабых неорганических кислот и хорошо растворимы — соли сильных. Для калия, рубидия, цезия и франция характерна малая растворимость перхлоратов и хлороплатинатов.

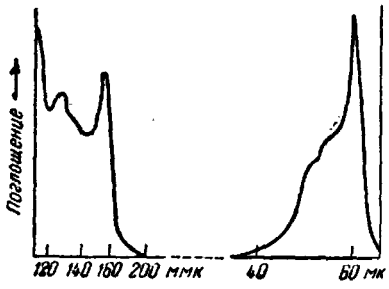


Рис. XIII-24. Светопоглощение кристалла NaCl.

70) С солями щелочных металлов во многих отношениях сходны соли аммония. Этот комплексный катион с эффективным радиусом 1,43 Å по размерам и ряду свойств располагается между K и Rb: многие соли аммония кристаллизуются изоморфно с солями K и Rb, сходны с ними по растворимости и т. д.

71) Большинство галоидных солей щелочных металлов кристаллизуется по типу NaCl. Исключениями являются CsCl, CsBr и CsI, для которых характерна структура центрированного куба (рис. XII-12). Ядерные расстояния d(ЭГ) и энергии кристаллических решеток щелочных галогенидов приведены ниже:

Ядерные расстояния, Å						Энергии решеток, *ккал/моль*					
	Li	Na	K	Rb	Cs		Li	Na	K	Rb	Cs
F	2,01	2,31	2,67	2,82	3,00	F	247	219	194	186	179
Cl	2,56	2,81	3,14	3,27	3,56	Cl	202	186	169	164	156
Br	2,75	2,98	3,29	3,43	3,72	Br	191	177	162	158	151
I	3,00	3,23	3,53	3,86	3,95	I	177	166	153	149	144

72) Бесцветность и прозрачность кристаллов щелочных галогенидов обусловлены практическим отсутствием их взаимодействия с видимым светом. Как видно из рис. XIII-24, кристалл NaCl имеет участки поглощения лишь в ультрафиолетовой и

инфракрасной областях. Уменьшение ионных радиусов благоприятствует повышению прозрачности в ультрафиолетовой, а их увеличение — в инфракрасной области. Поэтому лучше всего пропускает ультрафиолетовые лучи LiF (до $\lambda = 108$ *ммк*), а инфракрасные — CsI (до $\lambda = 54$ *мк*). Так как в отношении прозрачности к тем и другим лучам щелочные галогениды превосходят остальные обычные материалы (рис. XII-58 и XII-59), ими пользуются при конструировании некоторых оптических приборов. Активированные примесью солей таллия кристаллы NaI или CsI дают вспышки видимого света («сцинтилляции») под действием радиоактивного излучения, что также находит использование при конструировании некоторых приборов.

73) Температуры (°C) и теплоты (*ккал/моль*) плавления щелочных галидов сопоставлены ниже:

	Li		Na		K		Rb		Cs	
F	848	6,5	995	7,8	856	6,8	798	6,2	682	5,2
Cl	607	4,8	800	6,7	772	6,3	717	5,7	645	4,8
Br	550	4,2	750	6,2	735	6,1	680	5,6	638	5,6
I	449	3,5	662	5,6	685	5,7	640	5,3	622	5,6

Сплав состава (мол.%) 46,5 LiF, 11,5 NaF и 42,0 KF плавится при 454 °C, т. е. гораздо ниже каждого из фторидов в отдельности. Закристаллизованные в трубке и медленно охлажденные нити CsBr и CsI имеют волокнистую текстуру и обладают высокой пластичностью.

74) Расплавы щелочных галидов имеют, в основном, ионный характер. Однако их рентгеноструктурным исследованием было установлено, что среднее расстояние между катионами и анионами в жидкости несколько меньше (а между ионами одинакового заряда несколько больше), чем в кристалле. Например, для KCl вблизи температуры плавления оно равно 3,10 Å против 3,14 Å для кристалла. Так как это среднее расстояние имеет статистическую природу, в жидкости должны существовать и отдельные молекулы KCl ($d = 2{,}67$ Å).

75) Расплавы галидов Na и его аналогов хорошо растворяют соответствующие свободные металлы, причем растворимость возрастает по рядам $Na < K < Rb < Cs$ и $F < Cl < Br < I$. Выше определенных температур (например, 1080 °C для NaCl) наблюдается даже полная смешиваемость. Охлаждение расплава NaCl + Na сопровождается выделением кристаллов поваренной соли, окрашенных в синий цвет (который обусловлен, по-видимому, располагающимися в анионных вакансиях свободными электронами).

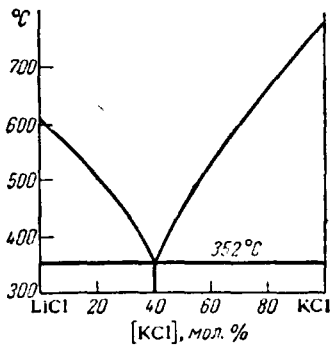


Рис. XIII-25. Диаграмма плавкости системы LiCl—KCl.

76) Интересны имеющие место в расплавах реакции взаимного вытеснения щелочных металлов, например, по схеме $KF + Na \rightleftharpoons NaF + K$. Равновесия этих процессов иногда оказываются смещенными в сторону вытеснения менее активным щелочным металлом более активного. Например, для приведенной выше реакции имеем: [NaF][K]/[KF][Na] = 3,5. В случае хлоридов [NaCl][K]/[KCl][Na] = 0,1, т. е. положение обратно имеющему место у фторидов. Оба равновесия несколько зависят от температуры.

77) Из сплавов щелочных галидов друг с другом наиболее интересна эвтектическая система LiCl—KCl (рис. XIII-25). Прежде всего ею обычно пользуются при электролитическом получении металлического лития. Затем она может служить средой для криоскопии и изучения некоторых реакций. Например, было показано, что растворенные в ней фторотитанаты Li, Na и K диссоциированы по схеме $M_2TiF_6 \rightleftharpoons 2M^+ + 2F^- + TiF_4$, а для систем $VO_4^{3-} \rightleftharpoons VO_3^- + O^{2-}$ и $2VO_3^- \rightleftharpoons V_2O_5 + O^{2-}$ были найдены приближенные значения констант равновесия (соответственно $2 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-4}$).

78) При сплавлении каких-либо двух щелочных галидов происходит обмен ионами в соответствии со схемой $AX + BY \rightleftarrows AY + BX$. Направления смещений равновесия в подобных ионных системах без растворителя определяются тем, что энергетически выгоднее образование солевых пар из наименьших ионов, с одной стороны, и из наибольших — с другой. Например, система NaCl + RbI более устойчива, чем система NaI + RbCl. По-видимому, подобным же преобладанием взаимодействия одноименных атомов над взаимодействием разных обусловлена структура металлических эвтектик (XI § 3).

79) Температуры кипения (°C) и теплоты испарения (*ккал/моль*) щелочных галидов сопоставлены ниже:

	Li		Na		K		Rb		Cs	
F	1724	51,0	1785	50,5	1502	41,3	1408	39,5	1251	
Cl	1397	36,0	1465	48,8	1407	38,8	1381	36,9	1300	35,7
Br	1310	35,4	1392	38,7	1383	37,1	1352	37,1	1300	36,0
I	1171	40,8	1304	38,2	1324	34,7	1304	36,0	1280	35,9

80) При сравнительно низких температурах (вблизи точек плавления) пары щелочных галидов содержат не только простые молекулы ЭГ, но и некоторую долю полимеров $(ЭГ)_n$. Устойчивость последних, в общем, уменьшается с ростом ионных радиусов, т. е. по рядам Li > Na > K > Rb > Cs и F > Cl > Br > I. Так, пар фтористого лития содержит приблизительно 49% LiF, 36% Li_2F_2, 15% Li_3F_3 (и, возможно, очень небольшие количества более высоких полимеров), пар хлористого натрия — 74% NaCl, 25% Na_2Cl_2 и 1% Na_3Cl_3, а пар иодистого цезия — 97% CsI и 3% Cs_2I_2.

Для энергий димеризации по схеме $2ЭГ = Э_2Г_2$ даются следующие значения (*ккал/моль*):

Li_2F_2	Na_2F_2	K_2F_2	Rb_2F_2	Cs_2F_2	Cs_2Cl_2	Cs_2Br_2	Cs_2I_2
58	54	48	42	37	32	31	31

В случае NaCl эта энергия равна 45 *ккал/моль*. По мере повышения температуры содержание полимеров уменьшается, и при точках кипения пары состоят практически только из мономерных молекул.

Структурно были изучены некоторые димеры $Li_2Г_2$. По-видимому, они представляют собой плоские ромбы. Для d(LiГ) и ∠ГLiГ даются значения соответственно 2,23 Å и 108° (Cl), 2,35 Å и 110° (Br), 2,54 Å и 116° (I).

81) Как видно из приводимой сводки, ядерные расстояния (r_e, Å) у газообразных молекул ЭГ гораздо меньше, чем в их кристаллических решетках (доп. 71):

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	1,56	1,93	2,17	2,27	2,34
Cl	2,02	2,36	2,67	2,79	2,91
Br	2,17	2,50	2,82	2,94	3,07
I	2,39	2,71	3,05	3,18	3,31

82) Для некоторых молекул ЭГ известны значения дипольных моментов. Если исходя из них рассчитать полярности связей (III § 6 доп. 2), то получаются следующие результаты:

	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI	RbF	RbCl	RbBr	CsF	CsCl	CsI
$\mu \cdot 10^{18}$	6,33	7,13	6,19	6,25	9,00	9,12	9,24	8,62	10,27	10,41	11,05	8,55	10,51	10	7,88	10,42	10,2
$p_{ЭГ}$	0,85	0,73	0,60	0,55	0,80	0,76	0,71	0,83	0,80	0,77	0,77	0,78	0,79	0,71	0,70	0,75	0,64

Таким образом, связи в молекулах щелочных галидов уже существенно отличаются от чисто ионных ($p_{ЭГ} = 1$).

По мере повышения температуры это отличие становится все более выраженным: как видно из приводимых ниже данных, энергии диссоциации молекул ЭГ на нейтральные атомы меньше, чем диссоциации на ионы (*ккал/моль*):

	на атомы						на ионы				
	Li	Na	K	Rb	Cs		Li	Na	K	Rb	Cs
F	138	115	119	115	116	F	181	152	137	131	125
Cl	113	99	102	111	102	Cl	151	131	116	111	107
Br	101	89	92	91	91	Br	144	125	111	107	103
I	85	72	78	78	76	I	136	118	104	100	95

Термический распад щелочных галидов идет, следовательно, не гетеролитически, а гомолитически (III § 5 доп. 9).

83) Растворимость щелочных галидов показана на рис. XIII-3 и для обычных условий дается в приводимой сводке:

Растворимость в воде (*моль/л* H_2O при 18 °C)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,1	1,1	15,9	12,5	24,2
Cl	18,6	5,8	4,5	7,2	10,9
Br	20,3	8,6	5,4	6,5	5,6
I	12,2	11,8	8,6	7,2	2,8

Минимум растворимости как будто намечается для солей элементов с близкими значениями атомных весов (NaF — KCl — RbBr — CsI). Однако подобные закономерности имеют случайный характер, так как с изменением температуры относительные растворимости отдельных солей могут меняться местами (см., например, NaCl и KBr на рис. XIII-3). Для NaF было показано, что растворимость его до 100 °C возрастает, а при дальнейшем повышении температуры последовательно уменьшается.

84) Из растворов большинство щелочных галидов выделяется в безводном состоянии. Кристаллогидраты образуют перечисляемые ниже соли: $LiCl \cdot H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$, $LiI \cdot 3H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O$, $NaI \cdot 2H_2O$, $KF \cdot 2H_2O$, $RbF \cdot {}^3/_2H_2O$, $CsF \cdot {}^3/_2H_2O$. Ниже +0,15 °C в виде кристаллогидрата $NaCl \cdot 2H_2O$ может быть выделен и хлористый натрий. Следует отметить, что кристаллы NaCl всегда содержат следы NaOH (наиболее чиста в этом отношении природная каменная соль).

85) Вязкость водных растворов щелочных галидов иногда больше, иногда меньше, чем у самой воды (IV § 3 доп. 12). Так, при 25 °C относительные (вода = 1) ее значения для 1 *M* растворов равны: 1,14 (LiCl), 1,10 (NaCl), 0,99 (KCl), 0,93 (KI). Эффект снижения вязкости отчетливее выражен при низких температурах и практически исчезает при 50 °C. У растворов KI он максимален при 0 °C и 3 *M* концентрации. Растворение электролитов в неводных средах обычно ведет к существенному повышению вязкости. Например, вязкость 1 *M* раствора KI в жидком аммиаке (при —33 °C) на 40% больше, чем самого растворителя.

86) Как уже отмечалось ранее (IX § 1 доп. 24), некоторые щелочные галиды хорошо растворимы в жидком аммиаке. Из таких растворов иногда могут быть выделены аммиакаты, например $[Na(NH_3)_4]I$ (т. пл. 3 °C). При 25 °C давление NH_3 над ним равно 420 *мм рт. ст.* Для силовой константы связи N → Na дается $k = 1{,}9$.

87) Растворимость щелочных галидов в органических растворителях, как правило, мала. Исключение представляют главным образом соли лития. Например, молярности их насыщенных растворов в безводном эфире при 25 °C составляют $3 \cdot 10^{-4}$ (LiCl), 1,18 (LiBr), 3,48 (LiI), тогда как большинство других щелочных галидов в эфире практически нерастворимо. Относительно велика их растворимость в низших спиртах (*г* на 100 *г* растворителя при обычных температурах):

	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
CH_3OH	1,4	17,4	77,7	0,5	2,0	16,5
C_2H_5OH	0,07	2,3	43,1	0,003	0,14	1,75

На хлоридах было показано, что растворимость в спиртах меняется по ряду Li > Na > K < Rb < Cs, увеличивается при нагревании и уменьшается с ростом

молекулярного веса спирта (причем растворимость в изоспиртах выше, чем в нормальных). Интересен ход констант диссоциации хлоридов в смеси диоксана (70%) с водой (30%) — значения $K \cdot 10^3$ оказались равными: 2,9 (Li), 5,3 (Na), 2,4 (K), 2,6 (Rb) и 2,7 (Cs). Для одновременно изучавшегося $[N(CH_3)_4]Cl$ аналогичное значение равно 2,2. Таким образом, в этой смеси с $\varepsilon = 20$ (см. рис. X-31) все рассматриваемые соли оказались довольно слабыми электролитами.

88) Отдельные щелочные галиды находят разнообразное практическое использование. Так, NaF служит для пропитки древесины (железнодорожных шпал и т. д.) с целью предохранения ее от гниения. Бромистые и иодистые соли Na и K применяют в медицине (часто под неправильными названиями «бром», «белый иод» и т. п.).

89) Интересными производными щелочных металлов (а также аммония) являются *полигалогениды* общей формулы $MГ_n$. Простейшим примером образований этого типа могут служить ионы I_3^- (VII § 4 доп. 39).

Полифториды не получены, а из полихлоридов были выделены лишь отдельные производные очень объемистых катионов (например, $[N(CH_3)_4]Cl_3$). Напротив, полибромиды и полииодиды, а также многие смешанные полигалогениды типа $MГ_3$, содержащие одновременно различные галоиды, изучены довольно хорошо. Для характеристики зависимости их устойчивости от природы комплексообразователя ниже сопоставлены константы нестойкостя ионов типа $ГГ_2'$ в водном растворе при 25 °C:

$$\frac{[Г^-]\,[Г_2]}{[ГГ_2']} = K$$

	Г	Cl	Br	I
K	·	$6 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$

90) Безводные соли щелочных металлов типа $ЭГ_3$ получены лишь для K, Rb и Cs (а также NH_4). Цвет этих соединений в зависимости от преобладания Cl, Br или I изменяется от желтого через красный и почти черному. Зависимость их термической устойчивости от природы катиона и состава аниона видна из приводимых ниже данных по давлению диссоциации солей типа $ЭГ_2$ при 150 °C (*мм рт. ст.*):

$RbICl_2$	$CsICl_2$	$RbIBr_2$	$CsIBr_2$	$RbII_2$	$CsII_2$
507	114	248	39	30	12

По данным инфракрасной спектроскопии, ионы ICl_2^-, $BrCl_2^-$, Br_3^-, ClF_2^-, Cl_3^- линейны и симметричны. В первом из них $d(ICl) = 2{,}55$ Å.

91) Сопоставление ядерных расстояний в ионе $[I_2]^-$ показывает их зависимость от размеров катиона:

	$NH_4[I_2]$	$Cs\,[I_2]$	$[As(C_6H_5)_4]\,[I_2]$
$d(I^- - I_2)$	3,11	3,03	2,90 Å
$d(I - I)$	2,79	2,86	2,90 Å

Как видно из этих рентгеноструктурных данных, по мере увеличения катиона наблюдается сближение обоих расстояний между атомами иода, и в триодиде очень большого катиона тетрафениларсония они выравниваются. Это означает, по-видимому, что положение равновесия $I^- + I_2 \rightleftarrows I^-I_2 \rightleftarrows [III]^-$ зависит от силового поля катиона. При относительно большой величине этого поля (Li^+, Na^+) равновесие практически полностью смещено влево и триодиды не образуются, а по мере уменьшения силы поля катиона поляризационное взаимодействие I^- с I_2 усиливается, приводя в конечном счете к возникновению двух одиотипных связей (вероятно, трехэлектронных) с силовыми константами $\kappa = 0{,}71$. Высказывалось предположение, что центральный атом иода такого «выравненного» иона $[III]^-$ имеет нулевой эффективный заряд, а оба крайних — по —0,5 *е*. Форма иона $[I_2]^-$ во всех трех случаях близка к линейной ($\angle III = 176$—$177°$). Вместе с тем было показано, что $[N(C_2H_5)_4]I_3$ существует в двух структурных модификациях — с симметричным и несимметричным анионом I_3^-.

92) Более сложные полииодиды щелочных металлов известны лишь в виде кристаллосольватов, например $KI_5 \cdot 2C_6H_6$, $RbI_7 \cdot 4C_6H_6$, $RbI_9 \cdot 4C_6H_6$. Характернее такие

полигалиды для очень объемистых катионов. Например, известны индивидуальные производные типа $[N(CH_3)_4][I(I_2)_n]$ со значениями n — 2, 3 и 4.

Результаты рентгеноструктурного изучения их кристаллов говорят за то, что высшие полиподиды являются скорее не определенными химическими соединениями, а производными кристаллосольватного типа, в которых роль сольватирующих частиц играют молекулы I_2, более или менее деформированные, в зависимости от характера их окружения. Однако такой вывод относится только к кристаллам.

93) По ряду Li — Cs растворимость полигалогенидов в воде уменьшается, а устойчивость их возрастает. Наиболее устойчивым из полигалоидных ионов является $[ICl_4]^-$, желтые соли которого могут быть получены (действием хлора на концентрированные солянокислые растворы соответствующих иодидов) для всех щелочных металлов. В виде оранжево-желтого кристаллогидрата $H[ICl_4]\cdot 4H_2O$ была выделена и свободная кислота. Для эффективных зарядов атомов в ионе $[ICl_4]^-$ предлагались значения —0,52 (Cl) и +1,08 (I), а для силовой константы связи $-\kappa(ICl) = 1{,}6$. По данным рентгеноструктурного изучения кристалла $K[ICl_4]\cdot H_2O$ этот ион имеет форму искаженного квадрата с четырьмя разными ядерными расстояниями $d(ICl) = 2{,}42$, 2,47, 2,53 и 2,60 Å. По-видимому, такое их различие обусловлено не свойствами самого иона, а общей композицией кристалла.

Из других аналогичных соединений известны бесцветные соли типа $M[ГF_4]$ (где Г — Cl, Br, I), устойчивость которых уменьшается по ряду Cs > Rb > K. Водой они разлагаются, причем энергичность взаимодействия изменяется по ряду Cl > Br > I. Ион $[BrF_4]^-$ представляет собой плоский квадрат с $d(BrF) = 1{,}88$ Å. Для силовых констант связей в ионах $[ЭF_4]^-$ даются значения $\kappa(BrF) = 2{,}38$ и $\kappa(ClF) = 2{,}11$. Известны также комплексы Cs, Rb и K типа $ЭГF_6$ (где Г — Br, I).

94) При хранении на воздухе почти все полигалогениды постепенно распадаются с отщеплением свободного галоида. Быстрее этот распад протекает при нагревании или соприкосновении полигалогенида с хорошо растворяющими свободный галоид жидкостями (CCl_4, эфир и т. п.). В случае смешанных полигалогенидов разложение происходит таким образом, что образуется соль щелочного металла с наиболее химически активным галоидом. Примером может служить термический распад по схеме $KICl_4 \rightarrow Cl_2 + KICl_2 \rightarrow KCl + ICl$. По полигалидам имеются обзорные статьи*.

95) *Гидриды* лития и его аналогов (ЭН) образуются при пропускании сухого водорода над нагретым металлом. Взаимодействие сопровождается сильным уменьшением объема исходного металла (в %): 25 (Li), 26 (Na), 40 (K), 41 (Rb), 45 (Cs). По внешнему виду и большинству физических свойств гидриды похожи на соответствующие галоидные соли. Так, лучше других изученный LiH образует твердые бесцветные кристаллы, в отсутствие воздуха плавящиеся без разложения при 668 °C. Солеобразная природа рассматриваемых гидридов была также непосредственно доказана выделением водорода при электролизе расплавленного LiH на аноде.

Взаимодействие водорода с нагретыми щелочными металлами идет медленнее, чем с щелочноземельными. В случае Li требуется нагревание до 700—800 °C, тогда как его аналоги взаимодействуют уже при 350—400 °C. Для достижения наибольшей полноты использования металла целесообразно вводить в реакционное пространство его пары. Можно также воспользоваться тем, что при нагревании в атмосфере водорода образующийся гидрид возгоняется (хотя и с трудом) и оседает затем на более холодных частях реакционного сосуда в виде бесцветных игол или похожей на вату спутанной кристаллической массы. Интересным способом образования рассматриваемых гидридов (наряду с окислами $Э_2O$) является взаимодействие щелочного металла с его расплавленной гидроокисью (доп. 60).

96) Для теплот образования из элементов, ядерных расстояний в кристаллах (типа NaCl) и энергий кристаллических решеток гидридов щелочных металлов даются следующие значения:

---

* Степин Б. Д., Плющев В. Е., Факеев А. А., Успехи химии, 1965, № 11, 1881, Опаловский А. А., Успехи химии, 1967, № 10, 1673.

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
Теплота образования, *ккал/моль*	21,7	13,5	13,8	13,0	13,5
Ядерное расстояние, Å	2,04	2,44	2,85	3,02	3,19
Энергия решетки, *ккал/моль*	217	193	170	164	156

97) Из индивидуальных молекул лучше других охарактеризован гидрид лития. Молекула LiH полярна ($\mu = 5{,}88$). Связь Li — H имеет длину $d = 1{,}60$ Å, силовая константа $k = 1{,}0$ и энергия диссоциации равна 56 *ккал/моль*. В молекуле гидрида натрия $d = 1{,}89$ Å.

98) По термической устойчивости гидриды Na — Cs близки друг к другу — давление их диссоциации достигает 760 *мм рт. ст.* при следующих температурах (°C): 420 (Na), 427 (K), 364 (Rb), 389 (Cs). В отсутствие избытка водорода все они разлагаются на элементы еще до достижения температур плавления. Напротив, LiH по устойчивости превосходит даже гидриды щелочноземельных металлов (XII § 3 доп. 23): давление его диссоциации при 500 °C составляет только 0,07 *мм рт. ст.* и достигает атмосферного лишь около 850 °C. Под давлением водорода температура плавления NaH лежит выше 800 °C (т. е. превышает температуру плавления NaCl).

99) Гидриды щелочных металлов являются очень сильными восстановителями. Окисление их кислородом воздуха в сухом состоянии идет сравнительно медленно, но в присутствии влаги процесс настолько ускоряется, что может привести к самовоспламенению гидрида. Особенно это относится к гидридам K, Rb и Cs. С водой происходит бурная реакция по схеме $ЭH + H_2O = H_2\uparrow + ЭOH$ или в ионах: $H^- + H^+ = H_2\uparrow$. При взаимодействии NaH или KH с двуокисью углерода образуется соответствующая соль муравьиной кислоты.

100) Заметно отличается LiH от своих аналогов также и по реакционной способности. При обычной температуре в отсутствие влаги на него не действуют не только кислород воздуха, но и Cl_2 и HCl. Напротив, при нагревании или в присутствии воды он ведет себя вполне аналогично гидридам других щелочных металлов. При хранении бесцветных кристаллов LiH на свету они постепенно окрашиваются в синий цвет. Появление этой окраски обусловлено, вероятно, частичным переходом электронов с H^- в пустоты решетки.

101) Гидрид натрия используется иногда в металлургии для выделения редких металлов из их соединений. Его 2%-ный раствор в расплавленном NaOH находит применение для снятия окалины со стальных изделий (после минутного выдерживания в нем горячее изделие погружают в воду, причем восстановившаяся по уравнению $Fe_3O_4 + 4NaH = 4NaOH + 3Fe$ окалина отпадает). При электролизе такого раствора на катоде выделяется натрий, а на аноде водород.

102) Б о р а н а т ы щелочных металлов были рассмотрены ранее (XI § 1 доп. 99). Характерные для их кристаллов (типа NaCl) ядерные расстояния между центрами ионов и энергии решеток сопоставлены ниже:

	$LiBH_4$	$NaBH_4$	KBH_4	$RbBH_4$	$CsBH_4$
Ядерное расстояние, Å		3,08	3,36	3,51	3,71
Энергия решетки, *ккал/моль*	186	168	159	155	150

А л а н а т ы Li, Na и K также были рассмотрены ранее (XI § 2 доп. 78).

103) А з и д ы щелочных металлов могут быть получены по схеме $Э_2CO_3 + 2HN_3 = H_2O + CO_2\uparrow + 2ЭN_3$. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, при нагревании начинающие разлагаться на элементы еще до достижения температур плавления. Растворимость их в обычных условиях составляет приблизительно 42 (Na), 50 (K), 100 (Rb) и 300 (Cs) *г* на 100 *г* H_2O. Для энергий кристаллических решеток даются значения (*ккал/моль*): 194 (Li), 175 (Na), 157 (K), 152 (Rb) и 146 (Cs). С сероуглеродом в водной среде азиды реагируют по схеме $KN_3 + CS_2 = KSCSN_3$, образуя азидодитиокарбонаты (X § 1 доп. 105), а с иодом (в присутствии следов CS_2) — по схеме $2KN_3 + I_2 = 2KI + 3N_2$.

104) Т о ч к и плавления н и т р а т о в щелочных металлов лежат не очень высоко (°C): 253 (Li), 306 (Na), 334 (K), 310 (Rb), 406 (Cs). По мере повышения давления

(до 10 тыс. *ат*) температура плавления $LiNO_3$, $NaNO_3$ и $CsNO_3$ последовательно возрастает, тогда как у $RbNO_3$ она проходит через минимум, а у KNO_3 — через максимум. Рентгеновское исследование расплавов $NaNO_3$ и KNO_3 показало, что их структура близка к кристаллической. Под вакуумом при 350—450 °С большинство рассматриваемых нитратов может быть отогнано из их расплавов без существенного разложения. Для температур такого разложения по схеме $2ЭNO_3 = 2ЭNO_2 + O_2$ даются значения от 475 (Li) до 585 °С (Cs). Молекулы $LiNO_3$ и $NaNO_3$ в парах имеют строение, аналогичное молекуле HNO_3 (IX § 3 доп. 45) с параметрами $d(LiO) = 1{,}60$, $d(NaO) = 1{,}90$, $d(ON) = 1{,}40$, $d(NO) = 1{,}22$ Å, $\angle ЭON = 105°$, $\angle O{=}N{=}O = 134°$.

105) Для сплава $NaNO_3$ и KNO_3 характерна эвтектика (при 55 мол.% KNO_3) с температурой затвердевания 225,7 °С. Система эта обладает высоким значением криоскопической константы (20,75 *град*) и может быть использована как среда для криоскопии. Например, константы диссоциации $PbCl_2$ и $CdCl_2$ были в ней найдены равными соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$.

106) Из рис. XIII-5 видно, что при повышении температуры растворимость нитратов сильно увеличивается. Изломы на кривой для азотнокислого лития обусловлены различной растворимостью его отдельных гидратных форм (V § 2). Так как азотнокислые соли других щелочных металлов кристаллогидратов не образуют, кривые их растворимости подобных изломов не имеют.

107) Для нитратов K, Rb и Cs, помимо безводных солей, известны кристаллические продукты присоединения азотной кислоты общих формул $ЭNO_3 \cdot HNO_3$ и $ЭNO_3 \cdot 2HNO_3$, выделяющиеся из растворов соответствующих нитратов, содержащих большой избыток свободной HNO_3 (IX § 3 доп. 48). Примерами могут служить $CsNO_3 \cdot HNO_3$ (т. пл. 104 °С с разл.) и $CsNO_3 \cdot 2HNO_3$ (т. пл. 39 °С с разл.). Эвтектика системы HNO_3—$CsNO_3$ лежит при 13 мол.% соли и —62 °С.

108) Большая часть потребляемого $NaNO_3$ получается в качестве побочного продукта азотнокислотного производства (за счет поглощения щелочами окислов азота из отходящих газов). Азотнокислый калий обычно получают обменным разложением KCl и $NaNO_3$.

109) Нитриты щелочных металлов ($ЭNO_2$) представляют собой бесцветные (или слегка желтоватые) кристаллические вещества, очень легко растворимые в воде ($LiNO_2$ — и в спирте). Их точки плавления (°С) равны: 220 (Li), 283 (Na), 438 (K), 422 (Rb), 398 (Cs). Наиболее важны $NaNO_2$ и KNO_2. Используются они главным образом при органических синтезах.

110) Интересной реакцией образования нитритов щелочных (и щелочноземельных) металлов является взаимодействие их твердых гидроокисей с окисью азота по схеме $2ЭOH + 4NO = 2ЭNO_2 + N_2O + H_2O$. Процесс медленно идет в обычных условиях, причем скорость его по ряду Li—Cs резко возрастает. При нагревании взаимодействие идет гораздо быстрее, но главным образом по другой схеме, а именно: $4ЭOH + 6NO = 4ЭNO_2 + N_2 + 2H_2O$. Термический распад нитрита натрия протекает около 900 °С по суммарному уравнению: $4NaNO_2 = 2Na_2O + 2N_2 + 3O_2$. Под вакуумом при 350—500 °С нитриты натрия и калия могут быть отогнаны из их расплавов без существенного разложения.

111) Из перхлоратов щелочных металлов хорошо растворимы в воде и некоторых органических растворителях только соли Li и Na (*г*/100 *г* растворителя при 25 °С):

	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	$(C_2H_5)_2O$
$LiClO_4$	27,2	64,6	60,3	57,7	48,8	53,2
$NaClO_4$	67,7	33,9	12,8	34,1	8,8	0
$KClO_4$	1,3	0,1	0,01	0,15	0,001	0

В безводной хлорной кислоте при 0 °С их растворимость изменяется следующим образом (*г*/100 *г*): 0,106 (Li), 0,628 (Na), 4,26 (K), 22,6 (Rb), 68,4 (Cs).

Термическая устойчивость перхлоратов растет по ряду Li — Cs, причем плавление сопровождается разложением (VII § 2 доп. 58). Исключением является $LiClO_4$, кото-

рый плавится при 247 °С, а начинает разлагаться лишь при 500 °С. Соль эта (как и $LiNO_3$), благодаря высокому весовому содержанию активного кислорода, представляет интерес для реактивной техники. Образуемая обеими солями эвтектика (с 46,5 мол.% $LiNO_3$) плавится при 172 °С.

112) Перманганаты щелочных металлов по растворимости похожи на перхлораты (VII § 6 доп. 53). Их термическая устойчивость несколько ниже и для температур разложения даются значения (°С): 190 (Li), 170 (Na), 240 (K), 259 (Rb), 320 (Cs).

113) Чистый бикарбонат натрия может быть получен действием CO_2 на раствор соды по реакции, обратной процессу его термического распада. В насыщенный (при 30—40 °С) теплый раствор соды пропускают ток двуокиси углерода. Через некоторое время начинается выпадение осадка $NaHCO_3$.

Кристалл $NaHCO_3$ слагается из цепей анионов HCO_3^-, соединенных друг с другом посредством водородных связей (рис. XIII-26), в которых $d(O—H) = 1{,}07$ и

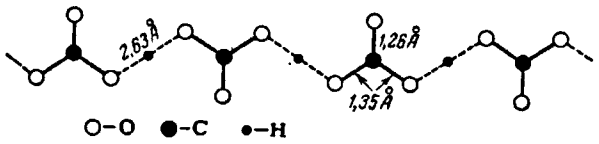


Рис. XIII-26. Схема анионной цепи в кристалле $NaHCO_3$.

$d(O...H) = 1{,}56$ А (с осцилляцией протонов между обоими положениями), а катионы Na^+ располагаются в промежутках между такими цепями. Растворы этой соли характеризуются мало зависящими от концентрации значениями pH $\approx 8{,}4$.

114) В кондитерском и булочном производствах $NaHCO_3$ применяется в составе пекарских порошков. Последние обычно представляют собой смесь бикарбоната натрия и кислой соли какой-либо другой, термически более устойчивой кислоты (например, NaH_2PO_4). С целью воспрепятствовать преждевременному взаимодействию обеих солей к смеси их часто добавляют крахмал. При замешивании пекарского порошка с тестом начинает идти реакция, например, по схеме $NaHCO_3 + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$, причем пузырьки выделяющейся двуокиси углерода задерживаются в тесте. В процессе выпечки пузырьки эти от нагревания расширяются и сообщают тесту необходимую пористость.

115) Тонкий порошок $NaHCO_3$ (с небольшими добавками веществ, предупреждающих его слеживание) используется для сухого огнетушения. При выбросе из огнетушителя (под давлением CO_2) он образует густое облако, хорошо защищающее человека от теплового излучения и тем самым дающее ему возможность подойти ближе к месту пожара. При разложении $NaHCO_3$ под действием огня, помимо его подавления образующейся газовой смесью $CO_2 + H_2O$, на горящих материалах осаждается сухая пленка Na_2CO_3, что также способствует их изолированию от воздуха. Подобные огнетушители с успехом применяются при тушении горящей нефти, масел и т. п.

116) Имеется указание на возможность получения бикарбоната лития смешиванием при 0 °С растворов LiCl и NH_4HCO_3. Последовательно промытый насыщенной CO_2 холодной водой, спиртом и эфиром осадок имел состав $Li_2CO_3 \cdot 1{,}65H_2CO_3$ и выше 0 °С быстро разлагался. Более устойчивая форма $LiHCO_3$ может быть, по-видимому, получена путем осаждения абсолютным спиртом насыщенного двуокисью углерода раствора Li_2CO_3, содержащего желатину. Сообщается, что такой (защищенный желатиной) $LiHCO_3$ не разлагается и при обычных температурах.

117) Температуры плавления карбонатов щелочных металлов (в атмосфере CO_2) лежат весьма высоко: Li_2CO_3 — 720, Na_2CO_3 — 854, K_2CO_3 — 901, Rb_2CO_3 — 873, Cs_2CO_3 — 794 °С. Смесь 56 мол.% Na_2CO_3 + 44 K_2CO_3 значительно более легкоплавка (т. пл. 710 °С), чем каждая из этих солей в отдельности. При накаливании карбонатов начинается их диссоциация на окись металла и двуокись углерода. Как видно из

рис. XIII-27, термическая устойчивость карбонатов при переходе от Li к K возрастает, а затем от K к Cs вновь уменьшается.

Растворимость Li_2CO_3 составляет при обычных условиях около 0,17 *моль/л* и с повышением температуры уменьшается. Растворы Na_2CO_3 показывают сильнощелочную реакцию (в 0,1 н. растворе pH = 10,9, а в 1 н. — 12,3). Смесь равных объемов 0,025 *М* растворов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ имеет pH = 10,02 (при 25 °C).

118) При взаимодействии с перекисью водорода карбонаты щелочных металлов способны образовывать пероксосольваты $Э_2CO_3 \cdot nH_2O_2$, причем склонность к этому растет от лития (для которого вопрос об их существовании пока не ясен) к цезию. Для натрия характерно $n = 1$ или 2, для K, Rb, Cs — 3 (но для Rb и Cs возможны и более высокие значения n). Карбонат цезия отличается способностью образовывать кристаллосольват с метиловым спиртом — $Cs_2CO_3 \cdot 6CH_3OH$.

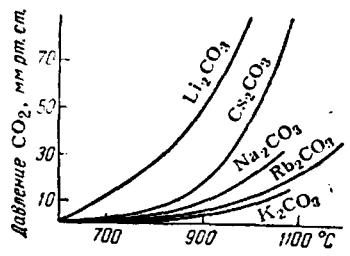


Рис. XIII-27. Равновесие термической диссоциации карбонатов.

119) Помимо непосредственного использования соды при стирке белья на ее основе иногда готовят специальные составы для этой цели. Подобный стиральный порошок может содержать, например, 88% соды, 10% гипосульфита и 2% буры.

120) Принципиальная схема заводской установки для получения соды по аммиачному методу (Сольвэ, 1863 г.) показана на рис. XIII-28. В печи (*А*) идет обжиг известняка, причем образующаяся CO_2 поступает в карбонизационную башню (*Б*), а CaO гасится водой (*В*), после чего $Ca(OH)_2$ перекачивают в смеситель (*Г*), где она встречается с NH_4Cl, при этом выделяется аммиак. Последний поступает в абсорбер (*Д*) и насыщает там крепкий раствор NaCl, который затем перекачивают в карбонизационную башню, где при взаимодействии с CO_2 образуются $NaHCO_3$ и NH_4Cl. Первая соль почти полностью осаждается и задерживается на вакуум-фильтре (*Е*), а вторую вновь перекачивают в смеситель (*Г*). Таким образом все время расходуются NaCl и известняк, а получаются $NaHCO_3$ и $CaCl_2$ (последний — в виде отброса производства). Бикарбонат натрия переводят затем нагреванием в соду.

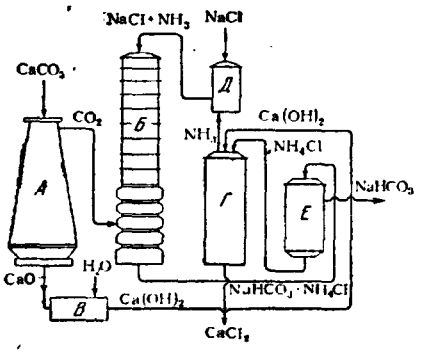


Рис. XIII-28. Схема производства соды по аммиачному методу.

121) При наличии природных источников Na_2SO_4 рентабельным может быть и более старый, сульфатный способ производства соды (Леблан, 1791 г.). Последний осуществляется путем сплавления при 1000 °C смеси Na_2SO_4, известняка и угля. При этом имеет место следующая реакция: $Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 + 52$ *ккал* $= 2CO_2\uparrow + Na_2CO_3 + CaS$. От труднорастворимого CaS сода отделяется путем обработки сплава водой. Отход производства — CaS — может служить исходным продуктом для получения из него H_2S и затем серы.

122) Природная сода содержится в воде содовых озер (Танатар и др.), которые имеются у нас в Западной Сибири. Образование в них соды обусловлено бактериальным восстановлением Na_2SO_4 до Na_2S (VIII § 2) и переходом последнего в Na_2CO_3 под действием воды и углекислоты воздуха. Выделяющийся при этом сероводород связывается обычно имеющимися в воде соединениями железа, образуя черный пл FeS. Из таких озер сода может быть добыта испарением воды или ее вымораживанием.

123) Иногда на дне подобных озер накапливаются даже осадки соды в виде минерала трона — $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Для кристаллов этого соединения характерно наличие ионов $H(CO_3)_2^{3-}$, образовавшихся в результате объединения двух ионов

CO_3^{2-} короткой водородной связью [d(OO) = 2,53 Å]. Подобное же попарное объединение ионов CO_3^{2-}, но уже двумя водородными связями [d(OO) = 2,52 Å] характерно для кристаллов $KHCO_3$.

124) Выработка поташа из природного KCl осуществляется двумя методами. Один из них сводится к обработке двуокисью углерода KOH, полученного электролизом раствора KCl. Другой основан на малой растворимости двойной соли $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$, образующейся при насыщении CO_2 взвеси $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в растворе KCl. Под действием MgO двойная соль разлагается затем на K_2CO_3 и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, который возвращается в производство.

125) Среднее содержание поташа в золе растений сопоставлено ниже (вес.%):

Береза	Осина	Сосна	Крапива	Картофельная ботва	Полынь
20	23	27	30	60	75

Преимущественными источниками попутного получения поташа служат зола подсолнечника (содержит до 50% K_2CO_3), отходы сахарного производства и отходы от переработки овечьей шерсти.

126) Из растворов сульфаты K, Rb и Cs кристаллизуются в безводном состоянии, а соли Li и Na выделяются при обычных условиях в виде кристаллогидратов $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Первый из них весьма устойчив, а второй может существовать лишь ниже 32,4 °C. Температуры плавления безводных сульфатов лежат весьма высоко: Li_2SO_4 — 860, Na_2SO_4 — 882, K_2SO_4 — 1069, Rb_2SO_4 — 1066, Cs_2SO_4 — 1019 °C. Летучесть их изменяется по ряду Li > Na < K < Rb < Cs, а термическая устойчивость — по ряду Li < Na < K, Rb, Cs. Сульфаты K, Rb и Cs начинают медленно испаряться уже выше 900 °C. Наименее летучий Na_2SO_4 кипит при 1430 °C (повидимому, с некоторым разложением).

В парах калийсульфата ион SO_4^{2-} сохраняет обычное для него строение правильного тетраэдра [d(SO) = 1,47 Å], а ионы K^+ располагаются на перпендикуляре к противоположным ребрам тетраэдра [∠OKO = 59°, d(KO) = 2,45 Å]. Аналогичное строение имеют в парах Cs_2SO_4 и K_2CrO_4 [d(CrO) = 1,66 Å].

127) Плавящийся при 32,38 °C кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ может служить средой для криоскопии (его криоскопическая константа равна 3,25 *град*). Например, для $NaVO_3$ в такой среде была найдена средняя степень конденсации 3,4.

128) Из бисульфатов щелочных металлов наиболее важен $NaHSO_4$. Он хорошо растворим в воде (*г* на 100 *г* H_2O): 40 при 0 °C и 100 при 100 °C. Его кристаллогидрат $NaHSO_4 \cdot H_2O$ (т. пл. 58,5 °C), вероятно, представляет собой смешанную оксониевую соль: $Na(OH_3)SO_4$. Безводный $NaHSO_4$ плавится при 186 °C, а при дальнейшем нагревании с отщеплением воды переходит в пиросульфат: $2NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$. Известны и другие кислые сульфаты натрия, например $Na_3H(SO_4)_2$. Имеется указание на то, что $NaHSO_4$ (в количестве ~7 *кг/т*) является хорошим консервантом для зеленой массы силоса.

129) Образование смешанных и двойных сульфатов наиболее характерно для лития: известны соединения типов $ELiSO_4$ (где Э — Na, K, NH_4), $Na_3[Li(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, $Э_4Li_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (где Э — Na, K) и некоторые другие, более сложные. Для всех щелочных металлов получены смешанные соли типа $Э(NH_4)SO_4$, при нагревании переходящие в пиросульфаты по схеме $2Э(NH_4)SO_4 = 2NH_3 + H_2O + Э_2S_2O_7$. Температуры плавления последних (°C) равны: 205 (Li), 405 (Na), 440 (K), 401 (Rb), 280 (Cs).

130) Сульфиты щелочных металлов ($Э_2SO_3$) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. При обычных температурах соль натрия выделяется из растворов с $7H_2O$ (выше 33 °C — без воды), соль калия — с $2H_2O$. Из бисульфитов ($ЭHSO_3$) соль натрия известна только в растворе (поступающий в продажу препарат представляет собой смесь различных продуктов разложения и состоит главным образом из $Na_2S_2O_5$).

Аналогичная соль калия может быть выделена и виде больших прозрачных кристаллов, при хранении постепенно разлагающихся. В воде она хорошо растворима. Известны также бисульфиты Rb и Cs (VIII § 1 доп. 60).

131) Сульфиды щелочных металлов ($Э_2S$) представляют собой бесцветные твердые вещества, на воздухе постепенно разлагающиеся. Для теплот их образовании из элементов даются следующие значения (*ккал/моль*): 107 (Li), 89 (Na), 102 (K), 83 (Rb) и 81 (Cs) (особое положение калия обусловлено, вероятно, ошибкой определения). Они хорошо растворимы в воде и для них известны кристаллогидраты $Э_2S \cdot nH_2O$, где $n = 9$ (Na), 5 (K) или 4 (Rb, Cs). В результате гидролиза их растворы показывают сильнощелочную реакцию. Под действием кислорода воздуха постепенно идет окисление с образованием тиосульфата: $2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$.

Аналогичные сульфидам селеиды и теллуриды известны для всех щелочиых металлов, но гораздо хуже изучены. При обычных условиях они бесцветны (кроме желтоватого Cs_2Te).

132) Практическое значение имеет почти исключительно сернистый иатрий. Получают его обычно путем восстановления Na_2SO_4 углем при 900 °C. Реакция идет в осиовиом по уравнению: $Na_2SO_4 + 2C + 53$ *ккал* $= 2CO_2 + Na_2S$. В присутствии соединений железа (играющих роль катализатора) Na_2SO_4 может быть восстановлен до Na_2S иодородом уже при 600 °C. В отсутствие воздуха он плавится при 1180 °C, а заметно испаряться начинает лишь выше 1300 °C. Сернистый иатрий используется главиым образом в производстве органических красителей я в кожевенной промышленности. Он является также одним из часто применяемых дегазаторов.

133) Кипячением раствора сульфида с избытком серы (или сплавлением сульфидов с серой) могут быть получены полисульфиды, из которых для K, Rb и Cs были выделены и изучены все члены ряда $Э_2S_n$ вплоть до $n = 6$, для Na до $n = 5$, а для Li до $n = 2$. Гидролиз их растворов умеиьшается по мере повышения n (VIII § 1 доп. 33).

134) Наиболее изучены полисульфиды натрия и калия, цвет которых с увеличением содержания серы меняется от бледно-желтого до коричневого. Их температуры плавления (в отсутствие воздуха) сопоставлены ниже (°C):

Na_2S_2	Na_2S_4	Na_2S_5	K_2S_2	K_2S_3	K_2S_4	K_2S_5	K_2S_6
490	286	253	520	292	159	211	196

Расстояние d(SS) в Na_2S_2 найдено равным 2,13 Å. Судя по рентгеноструктурным данным, Na_2S_3 является не определенным химическим соединеннем, а смесью Na_2S_2 и Na_2S_4. Интересно, что для калия наиболее характереи полисульфид K_2S_5.

135) Структурное исследование коричнево-красных кристаллов Cs_2S_6 (т. пл. 185 °C) показало, что они слагаются из ионов Cs^+ и S_6^{2-}. Последние имеют иеразветвлениую цепь атомов серы с $\angle SSS = 108 \div 109{,}5°$ и расстояииями d(SS) $= 2{,}02 \div 2{,}11$ Å. Соседние ионы S_6^{2-} образуют в совокупности бесконечные спирали из атомов серы.

136) Удобиый способ получения гидросульфидов (ЭHS) состоит в иасыщении сероводородом спиртового раствора алкоголята соответствующего щелочного металла с последующим осаждеиием ЭHS путем добавления к жидкости эфира или бензола. Гидросульфиды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легкорастворимые в воде. По своему строению оии являются солями, слагающимися из ионов $Э^+$ и HS^-. Гидросульфид литня устойчив лишь ниже 50 °C. Степень гидролиза NaHS (т. пл. 350 °C) в 0,002 *M* растворе составляет около 6%.

137) Из нитридов щелочных металлов ($Э_3N$) легко образуется только Li_3N (т. пл. 845 °C). Взаимодействие между литием и азотом медленно идет уже при обычиых температурах и быстро при 250 °C. Продукт реакции в отраженном свете имеет зеленоватый металлический блеск, а в проходящем — рубиново-красную окраску. Теплота образования Li_3N из элементов равиа 47 *ккал/моль*. Его кристаллическая струк-

тура имеет ионный характер (эффективный радиус иона N^{3-} равен 1,48 Å). Известны также смешанные нитриды лития, примерами которых могут служить Li_7MnN_4, Li_7VN_4 и Li_5TiN_3. Аналогичным производным металлоидного элемента является Li_3BN_2 (т. пл. 870 °С).

138) Нитриды других щелочных металлов могут быть получены взаимодействием их паров с азотом в поле тихого электрического разряда (или термическим разложением соответствующих азидов в вакууме). Все они более или менее сходны по свойствам с нитридом лития, но гораздо менее устойчивы. Так, Na_3N медленно разлагается на элементы уже при 200 °С, а нитриды К, Rb и Cs даже взрывчаты. Следует отметить, что имеющиеся данные по нитридам тяжелых щелочных металлов не очень надежны.

139) При нагревании в атмосфере водорода нитрид лития переходит в гидрид (с одновременным образованием аммиака). Наоборот, несколько более сильным нагреванием LiH в атмосфере азота может быть получен Li_3N. В качестве промежуточных продуктов при том и другом направлении реакции образуются амид ($LiNH_2$) и имид (Li_2NH) лития.

140) В индивидуальном состоянии Li_2NH может быть получен действием NH_3 на литий при 400 °С. Он бесцветен и кристаллизуется однотипно с Li_2O (доп. 55). Амиды щелочных металлов (IX § 1 доп. 53) плавятся при следующих температурах (°С): 374 (Li), 206 (Na), 338 (K), 309 (Rb), 261 (Cs). Водой они энергично разлагаются с выделением аммиака ($CsNH_2$ даже воспламеняются при этом).

141) Для фосфидов щелочных металлов характерны формы $Э_3P$ (где Э — Li, Na, K) и $Э_2P_5$ (где Э — Na, K, Rb, Cs). Известен также фосфид лития состава LiP. Все эти вещества могут быть получены прямым взаимодействием элементов. Водой они легко разлагаются.

142) Из карбидов щелочных металлов ($Э_2C_2$) путем непосредственного взаимодействия элементов при нагревании образуются Li_2C_2 (теплота образования 14 *ккал/моль*) и отчасти Na_2C_2. Последний и его аналоги могут быть получены взаимодействием щелочного металла с ацетиленом. При 50 (К) или 100 °С (Na) образуются кислые ацетилиды (по схеме, например, $2K + 2H_2C_2 = 2KHC_2 + H_2$), которые выше 200 °С распадаются на соответствующий карбид и ацетилен ($2KHC_2 = K_2C_2 + H_2C_2$).

В чистом состоянии карбиды щелочных металлов представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Все они (несколько менее других Li_2C_2) характеризуются своей исключительно высокой химической активностью. Даже в атмосфере таких газов, как SO_2 и CO_2, они самовоспламеняются. Взаимодействие их с водой сопровождается взрывом, причем металл сгорает, а углерод выделяется в виде угля. Лишь при медленном доступе водяного пара разложение Li_2C_2 и его аналогов протекает сравнительно спокойно и сопровождается выделением ацетилена по схеме: $Э_2C_2 + 2H_2O = 2ЭOH + C_2H_2$.

143) Силициды щелочных металлов могут быть получены из элементов при 600—700 °С (в замкнутой системе). Для лития известны синие-фиолетовый Li_2Si (т. пл. 752 °С) и серебристо-серый Li_4Si (т. пл. 633 °С с разл.), а для остальных щелочных металлов характерен тип ЭSi. Силициды этого типа чрезвычайно чувствительны к влаге, а взаимодействие их с водой имеет взрывной характер. Выше 350 °С в вакууме NaSi распадается на элементы, тогда как производные калия, рубидия и цезия с отщеплением большей части металла переходят в силициды $ЭSi_8$.

144) Из боридов щелочных металлов описаны NaB_6 и KB_6. Оба они могут быть получены взаимодействием элементов при температурах порядка 1000 °С (под давлением). По отношению к нагреванию и воде они устойчивы. Термическая диссоциация KB_6 в вакууме (10^{-6} *мм рт. ст.*) начинается лишь при 750 °С.

145) При взаимодействии металлического натрия с разбавленным раствором дипиридила в тетрагидрофуране образуется темно-красное, окисляющееся на воздухе кристаллическое соединение состава NaDipy·2,64Thf. Светло-фиолетовое соединение аналогичного состава было получено и для калия.

§ 2. Подгруппа меди. По распространенности в природе элементы этой подгруппы стоят далеко позади соответствующих щелочных металлов. Если содержание самой *меди* в земной коре оценивается еще довольно большой величиной — 0,003%, то доля *серебра* составляет уже только $2 \cdot 10^{-6}$%, а *золота* — $5 \cdot 10^{-8}$%.[1–5]

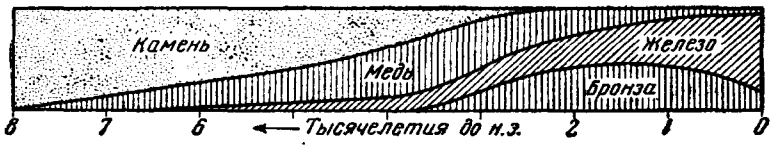


Рис. XIII-29. Основные твердые материалы древности.

Медь и серебро встречаются главным образом в виде сернистых соединений и чаще всего совместно с сернистыми рудами других металлов. Из отдельных минералов меди наиболее важны халькопирит ($CuFeS_2$) и халькозин (Cu_2S). Гораздо меньшее промышленное значение имеют кислородсодержащие минералы — куприт (Cu_2O), малахит [$(CuOH)_2CO_3$] и др.

Сернистое серебро как отдельный минерал (аргентит — Ag_2S) встречается сравнительно редко. Напротив, весьма обычно нахождение Ag_2S в виде примеси к сернистым рудам Pb, Zn и Cu.

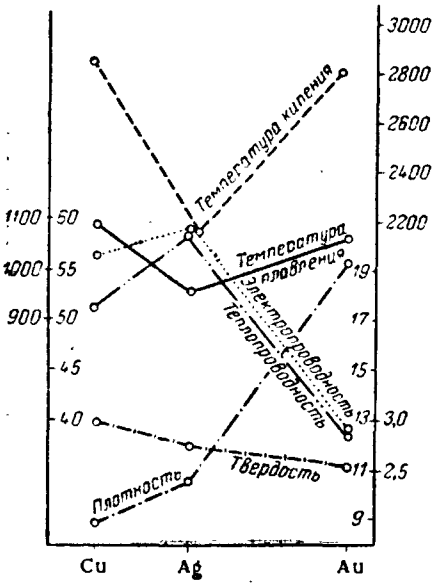


Рис. XIII-30. Физические свойства Cu, Ag и Au.

Из природных соединений золота с другими элементами наиболее характерны теллуристые минералы — калаверит ($AuTe_2$) и др. Однако гораздо более обычной формой природного нахождения золота является самородное состояние: в виде вкраплений в горных породах, россыпей золотого песка и отдельных самородков, иногда значительной массы. Одной из наиболее богатых месторождениями золота стран является СССР.

Подобно золоту, иногда встречаются в самородном состоянии также серебро и медь. Вероятно, именно поэтому все три элемента и были известны человечеству еще в самой глубокой древности. Из них медь являлась, повидимому, первым металлом, широко использованным для изготовления орудий труда (рис. XIII-29).[6–14]

В элементарном состоянии Cu, Ag и Au представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Их важнейшие константы сопоставлены в приводимой таблице, а характер изменения свойств по подгруппе виден из рис. XIII-30:

	Cu	Ag	Au
Плотность, $г/см^3$	9,0	10,5	19,3
Твердость (алмаз = 10)	3,0	2,7	2,5
Электропроводность (Hg = 1) . . .	57	59	40
Теплопроводность (Hg = 1)	51	57	39
Температура плавления, °C	1085	962	1064
Температура кипения, °C	2880	2160	2850

Все три металла характеризуются значительными плотностями, довольно высокими температурами плавления и сравнительно малой твердостью. Их тягучесть и ковкость исключительно велики. Из любого металла можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 *мм* (которая примерно в 50 раз тоньше человеческого волоса), а путем ковки или прокатки Au получают листочки («золотую фольгу») толщиной до 0,0001 *мм*. Они имеют в отраженном свете желтый, а в проходящем — зеленый цвет. По электро- и теплопроводности элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы.[15–21]

Друг с другом и со многими другими металлами Cu, Ag и Au образуют сплавы. В частности, все они сплавляются со ртутью (труднее остальных Cu). На легком образовании амальгамы основан иногда применяемый метод извлечения золота из содержащих его горных пород.[22–25]

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду Cu — Ag — Au быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых солей. С кислородом под обычным давлением непосредственно соединяется только медь (при нагревании), с серой — уже не только Cu, но и Ag. С водородом, азотом и углеродом Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.[26–29]

Значительно легче, чем с другими элементами, идет взаимодействие меди и ее аналогов со свободными хлором, бромом и иодом. Медь и серебро медленно соединяются с ними уже при обычной температуре. Золото подобным же образом относится к брому, но с сухим хлором и иодом реагирует только при нагревании. В водном растворе хлора («хлорной воде») золото растворяется легко. При этих условиях реакция взаимодействия медленнее всего протекает у серебра ввиду образования на его поверхности слоя труднорастворимого AgCl.[30]



Рис. XIII-31. Лев, пожирающий Солнце — символ растворения золота в царской водке (1572 г.).

В ряду напряжений все три элемента располагаются п р а в е е водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех остальных металлов. Поэтому в растворах таких кислот, как HCl, H_2SO_4 и т. п., при отсутствии окислителей не растворяется даже медь. В кислотах, одновременно являющихся окислителями (HNO_3, горячая концентрированная H_2SO_4 и т. п.), медь и серебро растворяются легко, а золото лишь в том случае, когда окислительные свойства кислоты выражены особенно сильно (например, золото растворяется в горячей безводной H_2SeO_4). Хорошо растворяет его царская водка, что было известно еще алхимикам (рис. XIII-31). Лучшим растворителем Au является насыщенная хлором соляная кислота, взаимодействующая с золотом по уравнению

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$$

По отношению к сильным щелочам элементы подгруппы меди устойчивы.[31, 32]

В своих соединениях серебро главным образом одновалентно. Напротив, Cu и Au образуют по два довольно хорошо изученных ряда производных: Cu — одно- и двухвалентного, Au — одно- и трехвалентного эле-

мента. Более устойчивы и практически важны в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Растворимые соединения Cu, Ag и Au ядовиты.

Наиболее характерной особенностью большинства соединений рассматриваемых элементов является легкость восстановления их до металлов. В соответствии с положением в ряду напряжений легче всего восстанавливаются пронзводные Au, труднее всего — Cu. Другой весьма характерной чертой является их склонность к комплексообразованию.[33–42]

Теплоты образования соединений одновалентных Cu, Ag и Au сопоставлены на рис. XIII-32. Как видно из него, при переходе от Cu к Au они во всех случаях уменьшаются.

Окислы типа $Э_2O$ носят название закисей (Ag_2O иногда называют окисью серебра). Все они окрашены в характерные цвета: Cu_2O — красный, Ag_2O — темно-бурый, Au_2O — серо-фиолетовый.

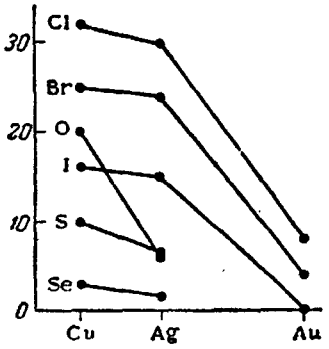


Рис. XIII-32. Теплоты образования соединений Cu^+, Ag^+ и Au^+ (*ккал/г-экв*).

В воде окислы $Э_2O$ почти нерастворимы и присоединяют ее с образованием гидроокисей ЭОН лишь незначительно. Наоборот, образующиеся при действии щелочей на соли одновалентных Cu, Ag и Au осадки гидроокисей легко отщепляют воду, частично переходя в соответствующие закиси.

Гидроокиси ЭОН являются основаниями средней силы. Так, влажная Ag_2O отчетливо окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет. С другой стороны, все рассматриваемые закиси несколько растворимы в крепких растворах щелочей, что указывает на наличие у них признаков амфотерности. Однако кислотная функция ЭОН выражена несравненно слабее основной и соответствующие ей соли не выделены.[43–49]

В противоположность производным щелочных металлов многие *соли* с катионами Cu^+, Ag^+ и Au^+ окрашены даже при наличии в молекуле бесцветного аниона. Особенно это относится к производным Au^+, для которых характерен желтый цвет. В воде соли Cu^+ и Au^+ почти нерастворимы, причем во влажном состоянии и те и другие неустойчивы. Ввиду этого иметь с ними дело приходится редко.[50]

Напротив, соединения Ag^+ находят разнообразное применение. Хотя большинство солей Ag^+ малорастворимо в воде, однако для серебра известен и ряд хорошо растворимых. В водном растворе они обычно показывают нейтральную реакцию на лакмус. Наиболее практически важно азотнокислое серебро, которое получают по реакции

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Эта хорошо растворимая в воде бесцветная соль служит одним из самых употребительных реактивов и обычным исходным продуктом для приготовления остальных соединений серебра. Из последних большое значение имеют почти нерастворимые в воде галоидные солн — белое AgCl, желтоватое AgBr и желтое AgI, так как идущий под действием света распад их с выделением металлического Ag лежит в основе фотографического процесса. Подобно галоидным солям, постепенно распадается под действием света и большинство других соединений серебра. Поэтому их (а также их растворы) хранят обычно в банках из темного стекла.

С рядом молекул и ионов (NH_3, CN^-, $S_2O_3^{2-}$ и др.) соли одновалентных Cu, Ag и Au образуют комплексные соединения. Так как последние большей частью хорошо растворимы, их образование влечет за собой растворение многих нерастворимых в воде исходных солей. Например, вследствие комплексообразования по схеме

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

нерастворимое в воде AgCl растворяется в NH_4OH. У производных Cu^+ и Au^+ комплексообразование часто сопровождается не только их растворением, но и повышением устойчивости. [51–119]

Из соединений, в которых элементы подгруппы меди двухвалентны, хорошо изучены и имеют практическое значение только производные самой меди. Ее черная окись (CuO) иногда встречается в природе и легко может быть получена накаливанием Cu на воздухе. В воде она нерастворима, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли.

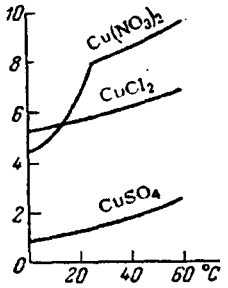


Рис. XIII-33. Растворимость важнейших солей меди (*моль/л* H_2O).

Отвечающая окиси меди гидроокись $Cu(OH)_2$ выделяется в виде голубого осадка при действии избытка щелочи на растворы солей Cu^{2+}. В воде она почти нерастворима, а при нагревании легко переходит в CuO. Переход этот происходит даже при кипячении содержащей $Cu(OH)_2$ жидкости.

Для гидроокиси меди характерны довольно слабо выраженные основные свойства. С кислотами она дает *соли*, большинство которых образует кристаллогидраты и хорошо растворимо в воде (рис. XIII-33). В достаточно разбавленных растворах цвет всех солей двухвалентной меди с бесцветными анионами сине-голубой (цвет полностью гидратированного иона Cu^{2+}). Напротив, окраска твердых солей Cu^{2+} различна. Наиболее практически важная из них — медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) — имеет синий цвет.

Комплексообразование для двухвалентной меди весьма характерно. С соответствующими солями щелочных металлов соли Cu^{2+} дают двойные соединения, содержащие медь в составе комплексных анионов (например, $[CuCl_4]^{2-}$). Однако большинство последних неустойчиво и в растворе распадается на свои составные части. Значительно устойчивее очень характерный для двухвалентной меди синий комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, образующийся при прибавлении избытка аммиака к растворам солей Cu^{2+} по реакции, например:

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$$

В связи с интенсивной окраской этого комплекса аммиаком можно пользоваться как реактивом на медь. [120–157]

Из соединений трехвалентных элементов подгруппы меди хорошо изучены только производные Au. Обычным исходным продуктом для их получения служит коричнево-красное хлорное золото ($AuCl_3$), образующееся около 200 °C при действии избытка хлора на порошок Au.

Окись золота (Au_2O_3) может быть получена только косвенным путем. Она представляет собой нерастворимый в воде коричневый порошок, легко отщепляющий кислород при нагревании.

Красно-бурая гидроокись $Au(OH)_3$ выпадает в осадок при действии сильных щелочей на крепкий раствор $AuCl_3$. Она амфотерна, причем кислотная ее функция выражена сильнее основной.

Соли $Au(OH)_3$ с основаниями — а у р а т ы — образуются при ее растворении в сильных щелочах и производятся от комплексной кислоты $H[Au(OH)_4]$. Соли, отвечающие основной функции $Au(OH)_3$, могут быть получены ее растворением в сильных кислотах. Большинство производных трехвалентного золота окрашено, чаще всего в цвета желтых оттенков.

Характерной особенностью Au^{3+} является склонность к образованию комплексных анионов. Например, при взаимодействии $AuCl_3$ с водой по схеме

$$H_2O + AuCl_3 = H_2[OAuCl_3]$$

получается коричнево-красный раствор *аквокислоты* (т. е. кислоты, образующейся за счет комплексного присоединения воды к нейтральной соли), дающей с ионами Ag^+ желтый осадок труднорастворимой серебряной соли — $Ag_2[OAuCl_3]$.

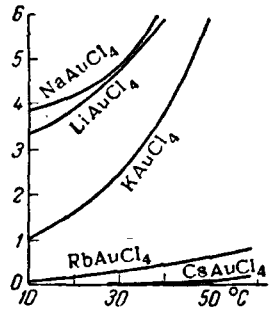


Рис. XIII-34. Растворимость хлораурата (*моль/л* H_2O).

Наиболее обычным соединением трехвалентного золота является з о л о т о х л о р и с т о в о д о р о д н а я к и с л о т а, выделяющаяся в виде кристаллогидрата $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ при упаривании раствора золота в насыщенной хлором соляной кислоте. Из ее солей наиболее важен желтый х л о р а у р а т натрия — $Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$ («золотая соль»). Как сама кислота, так и многие ее соли хорошо растворимы не только в воде, но и в некоторых органических растворителях (спирт, эфир). Очень малой растворимостью хлораурата цезия (рис. XIII-34) пользуются иногда для открытия этого элемента.[158–179]

При сопоставлении элементов обеих подгрупп I группы между теми и другими можно наметить лишь немногие черты сходства. В частности, все металлы I группы отличаются высокой электропроводностью и образуют соединения, в которых они одновалентны. Однако Li и его аналоги т о л ь к о одновалентны, между тем как элементы подгруппы меди способны проявлять (а в случаях Cu и Au даже предпочтительно проявляют) более высокую валентность. В этом отношении несколько ближе других элементов подгруппы меди к щелочным металлам стоит серебро.[180]

Дополнения

1) Природная *медь* слагается из изотопов ^{63}Cu (69,1%) и ^{65}Cu (30,9%), *серебро* — из изотопов ^{107}Ag (51,35%) и ^{109}Ag (48,65%), тогда как *золото* является «чистым» элементом (^{197}Au).

2) В основном состоянии элементы подгруппы меди имеют строение внешних электронных оболочек $3d^{10}4s$ (Cu), $4d^{10}5s$ (Ag), $5d^{10}6s$ (Au) и одновалентны. Возбуждение ближайших потенциально трехвалентных состояний Cu ($3d^94s4p$), Ag ($4d^95s5p$) и Au ($5d^96s6p$) требует затраты соответственно 111, 161 и 120 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации Cu равны 7,72; 20,29; 36,83 *эв*, Ag — 7,57; 21,48; 34,82 *эв*, Au — 9,22; 20,5; (30,5) *эв*. Сродство атомов к электрону составляет 35 (Cu), 46 (Ag), 65 (Au) *ккал/г-атом*, т. е. золото в этом отношении не очень отличается от галоидов (VII § 4).

3) М е д ь принадлежит к интересным в биологическом отношении элементам. Она является, по-видимому, катализатором внутриклеточных окислительных процессов.

Установлено, что небольшие количества меди необходимы для нормального развития растений и удобрение почв (особенно — болотистых и песчаных) ее соединениями часто сопровождается резким повышением урожайности. По отношению к избыточному содержанию меди устойчивость растительных организмов очень различна.

Из животных организмов больше всего содержат меди некоторые моллюски (осьминоги, устрицы). У высших животных она накапливается главным образом в печени и клеточных ядрах других тканей. Недостаточное поступление Cu в организм (ежедневная норма для человека составляет около 5 *мг*) ведет к уменьшению новообразования гемоглобина и развитию анемии, которая может быть излечена введением соединений меди в пищу. Из отдельных видов последней наиболее богаты медью молоко и дрожжи. Интересно, что в крови беременных найдено удвоенное по сравнению с нормальным содержание меди.

4) Следы серебра (порядка 0,02 *мг* Ag на 100 *г* сухого вещества) содержатся в организмах всех млекопитающих, но его биологическая роль не ясна. У человека повышенным содержанием Ag (0,03 *мг* на 100 *г* свежей ткани, или 0,002 вес.% в золе) характеризуется головной мозг. Интересно, что в изолированных ядрах его нервных клеток — нейронов (число которых у человека составляет около 15 млрд.) — серебра гораздо больше (0,08 вес.% в золе). С пищевым рационом человек получает в среднем около 0,1 *мг* Ag за сутки. Относительно много его содержит яичный желток (0,2 *мг* в 100 *г*). Выводится серебро из организма главным образом с калом.

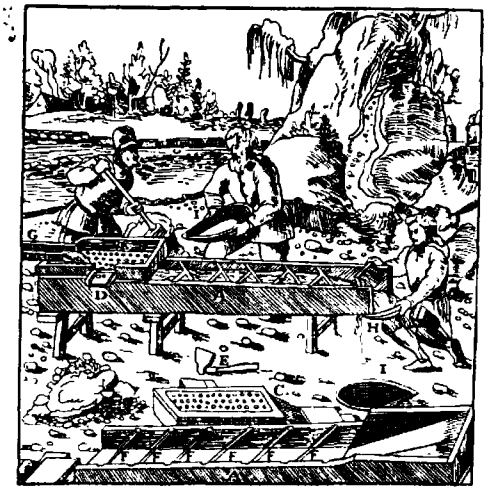


Рис. XIII-35. Промывка золотоносного песка (XVI век).

5) Относительно содержания в организмах и биологической роли золота пока ничего определенного не известно. Отмечалось наличие его в зернах, листьях и стеблях кукурузы. Воды океана содержат переменные количества золота (от ничтожных следов до 65 *мг/т*).

6) Самые крупные когда-либо найденные самородки золота, серебра и меди весили соответственно 112 *кг*, 13,5 *т* и 420 *т*. Интересно, что у некоторых крупных самородков меди все выступающие части оказались отбитыми каменными топорами.

7) Наиболее богатой золотом страной древнего мира был Египет (максимум добычи — до 50 *т* ежегодно — приходился, по-видимому, на время около 1500 лет до н. э.). Из европейских стран главным поставщиком золота являлся в прошлом Пиренейский полуостров.

8) В древности и даже в прошлом столетии добыча золота производилась почти исключительно из россыпей, образовавшихся путем выветривания и размыва природными водами содержащих Au горных пород. Значительно больше золота добывается в настоящее время непосредственно из таких пород, которые предварительно подвергаются дроблению и размалыванию.

При среднем содержании золота эксплуатируемых ныне месторождений всего лишь в 0,001% отделение его от пустой породы старым, основанным на различии плотностей, способом отмывки водой (рис. XIII-35) становится неэкономичным. Вместо него пользуются двумя другими способами: ртутным и цианидным.

Первый из них основан на образовании амальгамы Au при обработке размолотой с водой породы металлической ртутью. Сама по себе растворимость золота в ртути невелика: при обычных условиях она составляет лишь 0,13 ат.% (а серебра и меди — соответственно 0,07 и 0,006 ат.%). Однако, помимо растворенного Au, амальгама

содержит также соединения обоих металлов (известны $AuHg_2$, Au_2Hg и Au_3Hg) и, главное, суспензию захваченных целиком (за счет смачивания) крупинок золота.

Полученную амальгаму продавливают сквозь замшу и жидкую часть используют вновь (так как она лучше смачивает золото, чем чистая ртуть), а твердую подвергают перегонке, причем ртуть отгоняется, а золото остается в перегонном аппарате. Важнейшим недостатком ртутного способа является неполнота выделения золота, так как мельчайшие его частички плохо смачиваются ртутью и поэтому не амальгамируются.

В отличие от ртутного цианидный способ позволяет практически полностью выделять золото даже из самых бедных пород. Для извлечения Au размолотую золотосодержащую породу обрабатывают при доступе воздуха очень разбавленным (0,03—0,2%) раствором NaCN. При этом золото по уравнению $4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$ переходит в раствор, из которого затем выделяется действием металлического цинка: $2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$. Очистка полученного тем или иным путем золота от примесей («аффинаж») производится чаще всего обработкой его горячей концентрированной H_2SO_4 или электролитически.

9) Большая часть добываемого в настоящее время **серебра** получается при переработке не собственно серебряных руд, а содержащих примеси Ag сернистых руд Pb, Zn и Cu. Особенно характерно для серебра совместное нахождение со свинцом. Состав часто встречающихся серебро-свинцово-цинковых руд колеблется в зависимости от месторождения. Например, руда может содержать 15—20% Zn, 10—15% Pb и 0,15—0,25% Ag.

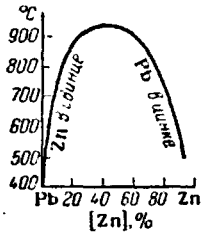


Рис. XIII-36. Взаимная растворимость цинка и свинца.

Взаимная растворимость расплавленных Zn и Pb с понижением температуры быстро уменьшается. Поэтому полученный восстановлением серебро-свинцово-цинковых руд жидкий металл при охлаждении разделяется на два слоя (рис. XIII-36). В нижнем — свинцовом — остается очень мало цинка, в верхнем — цинковом — мало свинца. Так как растворимость серебра в цинке значительно больше, чем в свинце, почти все имевшееся в первоначальном сплаве Ag остается при этом в цинковом слое, из которого его затем и выделяют путем отгонки цинка (и окисления свинца). Из руд бедных другими металлами Ag часто получают путем обработки их раствором NaCN при доступе воздуха. При этом серебро (аналогично золоту) переходит в раствор, из которого может быть выделено действием металлического цинка.

Окончательную очистку Ag производят чаще всего путем электролиза, причем электролитом служит раствор $AgNO_3$, а анодом — пластина, отлитая из сырого серебра. При пропускании тока на катоде осаждается чистое серебро, а содержавшиеся в сыром металле примеси Cu, Pb и Zn удерживаются в растворе. Обычно также содержащееся в виде примеси Au остается нерастворенным и собирается на дне сосуда у анода.

10) Выплавка **меди** из ее сернистых руд слагается из нескольких стадий. Прежде всего руду обжигают на воздухе для удаления главной массы содержащейся в ней серы. Операцию эту проводят в специальных механических печах или в кипящем слое (рис. VIII-24). Обожженную руду с добавкой флюсов переплавляют затем в отражательных печах (рис. XIII-37). При этом пустая порода и часть железа переходят в шлак, а Cu_2S, FeS и небольшие количества других примесей сплавляются в «штейн» (который собирается на дне печи). Последний переводят в специальные конверторы, где медь освобождают от серы и железа путем продувания сквозь расплавленную массу воздуха. Так как выгорание серы и железа сопровождается выделением большого количества тепла, затрат топлива для проведения этого процесса не требуется.

Получаемая описанным способом черновая медь содержит обычно 95—98% Cu. От большей части имеющихся в ней примесей она может быть освобождена переплавкой на поду отражательной печи, причем получается «штыковая медь» с содержанием

до 99,7%. Переплавка меди для ее очистки была описана уже в книге Бирингуччио (рис. XIII-38).

Так как очистка («рафинирование») меди электролизом обходится дороже, ею пользуются лишь тогда, когда необходимо получить особенно чистый металл. Электролитом при этом обычно служит раствор $CuSO_4$. Содержавшиеся в виде примесей к меди Fe и Zn при электролизе остаются в растворе, Ag и Au (а также Pt) оседают на дно сосуда. Стоимость получаемых таким путем драгоценных металлов играет важную роль для покрытия издержек по электролизу.

11) В качестве побочного продукта при выплавке меди получается большое количество сернистого газа. Поэтому весьма рациональным является комбинирование медеплавильных заводов с заводами для выработки серной кислоты. Подобные сочетающие в себе металлургию и химию комбинаты позволяют наладить комплексное

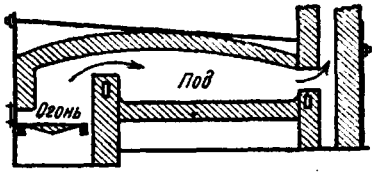


Рис. XIII-37. Схема отражательной печи.

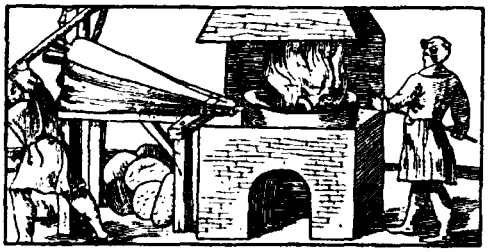


Рис. XIII-38. Переплавка меди (XVI век).

использование сырья с извлечением из него всех ценных составных частей. Например, при полном комплексном использовании медных колчеданов наряду с медью могут быть получены большие количества железа и серной кислоты, а, кроме того, мышьяк, цинк, свинец, сурьма, висмут, серебро и золото (из примесей исходного колчедана).

12) Выплавка меди из окисных руд несравненно проще, чем из сернистых, так как сводится в основном к легко протекающему восстановлению углем. Именно таким путем и добывали, по-видимому, медь в древности. Выработка ее в Египте достигала значительных размеров уже за 3000 лет до н. э.

13) Так как содержание Cu в эксплуатируемых рудах обычно не превышает 1%, для рентабельной их переработки необходимо предварительное обогащение, т. е. повышение процентного содержания металла в руде за счет отделения его соединений от пустой породы. Это достигается применением метода *флотации* руд, основанного на различных адсорбционных свойствах поверхностей частиц сернистых металлов и окружающей их пустой породы силикатного типа.

Если в водный раствор какого-либо малополярного органического вещества поместить смесь порошков силиката и сернистого металла, то на поверхности первого будут адсорбироваться почти исключительно молекулы воды, а на поверхности второго — малополярные молекулы растворенного органического вещества. С другой стороны, если сквозь такой раствор пропускать пузырьки воздуха, то последние будут адсорбировать на своей поверхности также почти исключительно малополярные молекулы.

Покрытые одинаковыми адсорбированными слоями частицы сернистых металлов и продуваемые сквозь раствор пузырьки воздуха легко слипаются друг с другом. Напротив, частицы силикатов к пузырькам воздуха не прилипают. Если в воде, содержащей небольшую примесь малополярного органического вещества (например, соснового масла), взболтать порошок тонко измельченной медной руды и сквозь всю систему продувать воздух (рис. XIII-39), то частицы сернистой меди будут вместе с воздушными пузырьками подниматься вверх и перетекать через край сосуда в виде пены, а частицы силикатов осядут на дно.

На этом и основан флотационный метод обогащения, при помощи которого ежегодно перерабатывается более 100 млн. *т* сернистых руд различных металлов. Обогащенная руда — концентрат — содержит обычно 20 ÷ 30% меди. Флотация дает также возможность разработки более бедных месторождений, которые без ее помощи вообще не могли бы быть освоены. Вместе с тем методика проведения флотационных процессов настолько разработана, что при помощи так называемой селективной (избирательной) флотации удается не только отделять руду от пустой породы, но во многих случаях успешно разделять отдельные минералы полиметаллических руд.

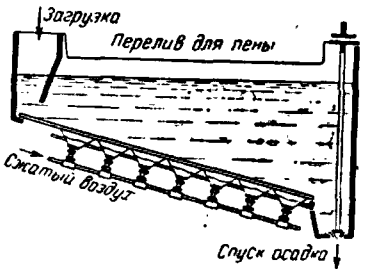


Рис. XIII-39. Принципиальная схема флотационной установки.

14) Наряду с обычным получением меди путем процессов, проводимых при высоких температурах (пирометаллургия), большое значение имеют методы ее извлечения, основанные на обработке руд теми или иными жидкостями (гидрометаллургия). Для извлечения меди из особенно пригодных для гидрометаллургической переработки окисленных руд часто пользуются разбавленным раствором серной кислоты. Медь сульфидных руд может быть переведена в раствор по схеме: $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$. Из образующегося разбавленного раствора медной соли металл выделяют затем либо электролизом, либо действием металлического железа. Окисление сернистых медных руд может быть сильно ускорено с помощью серобактерий (VIII § 2).

В настоящее время на долю гидрометаллургии приходится около 15% всей мировой добычи меди. Широкие перспективы дальнейшего развития открывает перед этим методом принципиальная возможность его осуществления подземным способом, в известной мере аналогичным подземной газификации угля (X § 3 доп. 16).

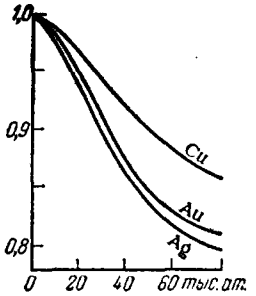


Рис. XIII-40. Зависимость относительного электросопротивления от давления.

15) Все элементы семейства меди кристаллизуются по типу куба с центрированными гранями (рис. XII-38) при следующих ядерных расстояниях (Å): 2,56 (Cu), 2,89 (Ag), 2,88 (Au). Электросопротивление всех трех металлов с повышением давления уменьшается (рис. XIII-40). Работа выхода электрона с чистых поверхностей серебра и золота практически одинакова (4,7 *эв*), а у меди она несколько ниже (4,3 *эв*). Серебро лучше почти всех других металлов отражает лучи инфракрасной и видимой частей спектра:

Длина волны, Å	100 000	50 000	10 000	5 000	4 000	3 160	3 000	2 000
Отражение лучей, %	99	98,5	96	90	84	4	20	27

Интересна характерная для него прозрачность в ультрафиолетовой области около 3160 Å. По отношению к инфракрасным лучам большой отражательной способностью обладает и золото.

16) Теплоты плавления рассматриваемых элементов равны 3,1 (Cu), 2,7 (Ag) и 3,0 (Au) *ккал/г-атом*. Температура плавления меди последовательно повышается с ростом давления (до 20 тыс. *ат*). Объем серебра увеличивается при плавлении на 3,3%. Для теплот атомизации всех трех элементов (при 25 °С) даются следующие значения: 81 (Cu), 68 (Ag) и 88 (Au) *ккал/г-атом*. Давление пара серебра при температуре его плавления составляет лишь $2 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*

17) При температурах кипения рассматриваемых элементов теплоты их испарения равны 73 (Cu), 61 (Ag) и 78 (Au) *ккал/г-атом*. Помимо отдельных атомов, пары содержат и двухатомные молекулы (при температурах 1000—1300 °С и давлениях

10^{-6}—10^{-3} *мм рт. ст.* отношение $Э_2 : Э$ составляет около 1 . 1000), для которых имеются следующие данные:

	Cu_2	Ag_2	Au_2
Ядерное расстояние, Å	2,22		2,53
Энергия диссоциации, *ккал/моль* . .	46	40	53

Из сопоставления с аналогичными величинами для щелочных металлов (§ 1 доп. 21) вытекает, что ядерные расстояния в данном случае меньше, а энергии диссоциации больше (ср. III § 5 доп. 11). Если отвлечься от золота (особое положение которого обусловлено лантанидным сжатием), то данные для меди, серебра [d(AgAg) ≈ d(AuAu)] и щелочных металлов довольно хорошо укладываются на одну кривую зависимости энергий диссоциации от ядерных расстояний. Это говорит в пользу однотипности валентных (σ) связей между атомами у элементов обеих подгрупп первой группы. В противоположность производным Ag и Au, летучие соединения Cu окрашивают несветящееся пламя горелки (в сине-зеленый цвет).

18) Летучесть серебра при высоких температурах используется в ракетной технике. Как видно из показанной на рис. XIII-41 схемы сопла, его внутренняя графитовая обкладка (*А*) в наиболее горячей зоне защищается от выгорания пластиной плотного вольфрама (*Б*) с внутренней полостью (*В*), которую заполняет пористый вольфрам, пропитанный серебром. Испарение последнего охлаждает вольфрам, что дает ему возможность противостоять действию стремительного потока газа, нагретого примерно до 3000 °С.

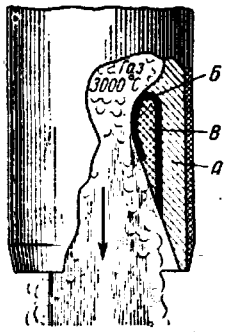


Рис. XIII-41. Схема сопла ракетного двигателя.

19) Основными потребителями меди являются электротехника и металлургия. В первой из них медь используется главным образом для изготовления электрических проводов, во второй — для выработки разнообразных сплавов с другими металлами. Идущая для электротехнических целей медь должна быть достаточно чистой, так как большинство примесей снижает ее электропроводность (рис. XIII-42). Соединения меди применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в промышленности минеральных красок, стекольной и др. Мировая выработка этого металла составляла в 1800 г. 20 тыс. *т*, а в 1900 г. — 500 тыс. *т*. В настоящее время ежегодно добывается около 5 млн. *т* меди (без СССР).

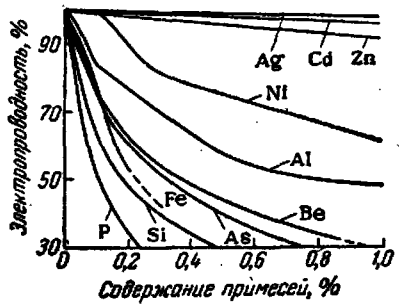


Рис. XIII-42. Влияние примесей на электропроводность меди.


Рис. XIII-43. Переработка серебра (из книги Агриколы).

20) Серебро ранее служило главным образом для выделки разменной монеты, домашней утвари и украшений (рис. XIII-43). В настоящее время большой спрос на

него предъявляют некоторые отрасли промышленности (электротехническая и др.). Его применяют также для изготовления частей заводской аппаратуры некоторых химических производств. В лабораториях серебряными тиглями пользуются для плавления щелочей, при высоких температурах действующих разъедающе почти на все другие материалы. Соединения Ag находят применение преимущественно в фотографической промышленности и медицине. Мировая выработка серебра составляла в 1800 г. 800 *т*, а в 1900 г. 5500 *т*. В настоящее время его ежегодно добывается около 10 тыс. *т* (без СССР). Приблизительно $^2/_3$ всего серебра получено при комплексной переработке полиметаллических сернистых руд.

21) Золото является основой денежной системы большинства стран, и поэтому громадные количества его хранятся без движения в подвалах банков для обеспечения выпущенных в обращение бумажных денег. Помимо этого, золото находит довольно широкое применение в электротехнической промышлениости, употребляется для выделки различных предметов роскоши, золочения других металлов и т. п. Соединения золота используются главным образом в фотографии и в медицине. Мировая добыча золота составляла в 1800 г. 18 *т*, а в 1900 г. 400 *т*. В настоящее время его ежегодно добывается около 1500 *т* (без СССР). Золотой запас всех зарубежных стран оценивается в 50 тыс. *т*.

22) Ниже приводится приблизительный состав некоторых наиболее известных сплавов на основе меди: бронза (обычная) — 90% Cu, 10% Sn; томпак — 90% Cu, 10% Zn; манганин — 86% Cu, 12% Mn, 2% Ni; мельхиор — 68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe; нейзильбер — 65% Cu, 20% Zn, 15% Ni; латунь (обычная) — 60% Cu, 40% Zn; константан — 59% Cu, 40% Ni, 1% Mn. Для выделки украшений пригоден золотистый сплав, состоящий из 85% Cu, 13% Zn и 2% Sn. Еще более похож по виду на золото сплав состава 90% Cu, 7,5% Al и 2,5% Au. Разменная монета СССР содержит 95% Cu и 5% Al (до 5 коп.) или 80% Cu и 20% Ni (10 коп. и выше). Легко растирающийся в порошок сплав состава 50% Cu, 45% Al и 5% Zn («сплав Деварда») иногда применяется в качестве восстановителя. Из воды сплав этот выделяет водород уже на холоду.

23) Международные золотой и серебряный монетные сплавы состоят соответственно из 90% Au или Ag и 10% Cu. Следует отметить, что монеты такого состава в настоящее время почти не имеют хождения. Для выделки различных украшений и предметов роскоши обычно употребляются сплавы Ag с Cu, или Au с Ag и Cu, состав которых (пробу) выражают числом весовых частей драгоценного металла в 1000 частях сплава. Например, для золотых зубных протезов применяются сплавы с пробой 900 или 916, а для ювелирных изделий — с пробами 958, 750, 583, 500, 375. Золотые сплавы с пробой 583 и выше не поддаются действию азотной кислоты. В СССР сохранилось еще много изделий, помеченных прежним русским способом — числом золотников драгоценного металла в фунте (96 золотников) сплава. В этом выражении золотые изделия изготовлялись обычно 56, а серебряные — 84 пробы. Интересно отметить, что в древнем Египте серебро одно время (около 2500 лет до н. э.) ценилось дороже золота. Современная цена золота примерно в 40 раз выше, чем серебра.

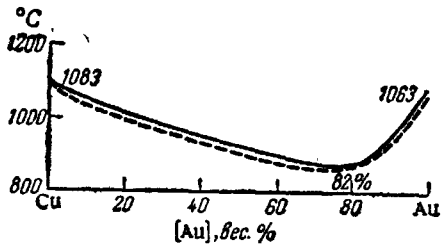


Рис. XIII-44. Диаграмма плавкости системы Cu—Au.

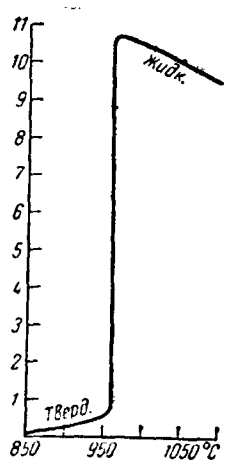
24) Интересно, что при обычных температурах для Au устойчивы непрерывные ряды твердых растворов и с Ag (рис. XI-38), и с Cu (рис. XIII-44), тогда как решетка меди становится неустойчивой уже при замещении на Ag более 0,2%, а решетка серебра — уже при замещении на Cu более 0,03% атомов. Однако в жидком состоянии медь и серебро полностью смешиваются (давая при 72 вес. % Ag эвтектику с т. пл. 779 °C) и охлаждение расплава сопровождается не разделением обоих

элементов, а затвердеванием теоретнчески неустойчнвого «пересыщенного» твердого раствора. Из-за крайней медленности превращенн в твердом сплаве такое пересыщенное состоянне практически вполне устойчиво.

25) Сплав Au с 25% Ag имеет зеленый, а с 20% Ni — белый цвет. Сплавы золота с серебром, содержащне более 50 ат. % Au, не поддаются действию HNO_3. При меньшем содержанни золота серебро растворяется и тем самым отделяется от золота. Это было известно еще алхнмикам. Так, в относящемся к XIII веку (и приписываемом богу Гермесу) сочнненин «Кннга квнитэссенцнн» дается следующее указание: «Теперь научу вас способу разделення золота от серебра. Если хотите одно отвести от другого, то положнте смесь их в крепкую воду, сделанную нз купороса и селитры: серебро растворнтся, но не золото». И далее: «А еслн вы хотнте растворнть золото, то положнте его в крепкую воду, к ней прнбавьте нашатыря: эта жндкость наверняка растворит золото». Под «крепкой водой» здесь поннмается азотная кнслота (которая с нашатырем образует царскую водку).

26) Обычное поверхностное измененне медн на воздухе идет в основном по уравнению: $2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$. Еля воздух содержит примесь сернистого газа, то параллельно может протекать процесс по схеме: $8Cu + 5O_2 + 6H_2O + 2SO_2 = 2[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2]$. В присутствнн H_2S образуется черная пленка, состоящая из Cu_2S и CuS.

27) Заметное взаимодействне м е д и с кислородом наступает около 200 °С. Идет оно по схеме $Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$, прнчем окнсь меди начинает образовываться лишь после достиженння слоем закнсн достаточной толщины (более 2500 Å). Обусловлено это тем, что процесс последовательного окнсленння развнвается в основном за счет диффузня (сквозь пленку окисла) атомов меди к кнслороду, а не обратно. Таким образом, поверхностно окислеиная до CuO медь содержнт промежуточный слой Cu_2O. Следует отметнть, что первоначальная стадия окнсленння малозаметна, так как Cu_2O почти ие отлячается по цвету от медн. Отдельные гранн монокрнсталла Cu окнсляются с несколько (до 20%) разлнчной скоростью.



Рнс. XIII-45. Растворнмость кислорода в серебре ($см^3$ O_2/г Ag).

28) Под нормальным давленнем кнслорода с е р е б р о не только с инм практнческн не реагирует, но и крайне мало его растворяет. Напротнв, жндкое серебро растворяет кнслород довольно хорошо (рис. XIII-45). Поэтому при затвердеванни Ag происходнт выделенне нз него газообразиого кислорода, иногда сопровождающееся разбрызгнваннем металла.

Для з о л о т а имеются указания на обратное поведенне. Так, отмечалось, что объемная растворнмость кнслорода в жндком Au нмеет порядок лншь 0,2, тогда как твердое Au способно при 450 °С поглотнть до 48 объемов кислорода. Если это действительно так, то подобное разлнчне между Ag и Au очень нитересно.

29) Оптическими нсследованнями установлено, что на воздухе поверхность золота несет тончайшнй адсорбнрованный слой кнслорода. У серебра подобиым же образом обнаружено налнчне окисной пленки толщнной до 12 Å. При умеренном (300—400 °С) нагреванни этого металла в атмосфере O_2 образуется и более толстая поверхностная пленка окнсла, а под избыточным давлеиием кнслорода (20 *ат*) серебро может быть окислено даже нацело. Золото непосредственно не соединяется не только с кислородом, но также с серой и селеном. Однако жндкнй теллур растворяет его с образованием теллурндов.

30) Взанмодействие элементов подгруппы меди с г а л о и д а м и сильно ускоряется в присутствни влаги, при нагреванни и под действнем света. Продуктами взанмодействия меди и серебра (при нзбытке галонда) являются соответствующие галиды Cu^{II} и Ag^{I} (кроме AgF_2). Интересны особенности поведения золота. Соединенне

его с фтором идет лишь медленно даже при 300—400 °С. Для реакции с хлором наиболее благоприятен температурный интервал 150—300 °С, причем вблизи его нижней границы образуется преимущественно $AuCl_3$, а вблизи верхней — AuCl. Бром является единственным галоидом, с которым золото взаимодействует уже при обычной температуре. В этих условиях образуется смесь $AuBr_3$ с AuBr, а выше 60 °С — только AuBr. Для взаимодействия с иодом благоприятен интервал 50—110 °С, причем получается только AuI.

31) При взаимодействии м е д и с горячей концентрированной серной кислотой на основной процесс ($Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$) в большей или меньшей степени накладывается параллельная реакция: $5Cu + 4H_2SO_4 + 3CuSO_4 + Cu_2S + 4H_2O$. Относительное ее значение максимально около 100 °С, а при дальнейшем повышении температуры уменьшается и выше 270 °С сходит на нет.

32) При нагревании металлического с е р е б р а в атмосфере хлористого водорода имеет место обратимая реакция: $2Ag + 2HCl \rightleftarrows 2AgCl + H_2 + 17$ *ккал*. Равновесие быстро устанавливается уже при 200 °С. Если проводить процесс в замкнутом сосуде под атмосферным давлением, то при 600 °С газовая смесь содержит по объему 92,8% HCl и 7,2% H_2, а при 700 °С соответственно 95% и 5%. Аналогично протекает взаимодействие при тех же условиях в случае Cu.

33) Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы наиболее характерных для элементов подгруппы меди валентных переходов составляют (первая цифра отвечает кислой среде, вторая — щелочной): $Cu^{+2} + 2e = Cu$ (+0,34 и —0,22 *в*); $Ag^{+1} + e = Ag$ (+0,80 и +0,34 *в*); $Au^{+3} + 3e = Au$ (+1,45 и +0,7 *в*). Для последовательных переходов $Cu^{+2} + e = Cu^{+1}$ и $Cu^{+1} + e = Cu$ в кислой среде даются значения +0,16 и 0,52 *в*.

34) В связи со склонностью рассматриваемых элементов к комплексообразованию следует особо подчеркнуть, что их окислительно-восстановительные потенциалы сильно зависят от природы одновременно присутствующих анионов (ср. VII § 5 доп. 15). Например, для перехода $Cu^{+1} + e \rightleftarrows Cu^0$ в кислой среде имеем (*в*):

ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	CN^-	$S^{=}$
+0,52	+0,14	+0,03	—0,18	—0,27	—0,43	—0,93

Подобным же образом для $Ag^{+1} + e \rightleftarrows Ag^0$ действителен ряд (*в*):

$SO_4^{=}$	Cl^-	SCN^-	Br^-	CN^-	I^-	$S^{=}$
+0,65	+0,22	+0,09	+0,07	—0,02	—0,15	—0,71

Приведенные значения относятся к равновесиям типа $EX + e \rightleftarrows E\downarrow + X^-$. Если происходит дальнейшее присоединение анионов, то потенциал еще более смещается. Например, для равновесия $Ag(CN)_2^- + e \rightleftarrows Ag\downarrow + 2CN^-$ имеем $E_0 = -0{,}31$ *в*.

35) На реакции по схеме $AgCl + e \rightleftarrows Ag\downarrow + Cl^-$ основана работа иногда применяемого в качестве электрода сравнения х л о р с е р е б р я н о г о э л е к т р о д а. Он состоит из опущенной в раствор KCl пластинки металлического серебра, покрытой слоем AgCl, и имеет нормальный потенциал +0,22 *в*.

36) При восстановлении соединений з о л о т а оно часто не выпадает в осадок, а образует коллоидные растворы (с отрицательным зарядом частиц). Золи эти интересны своей красивой окраской, меняющейся с увеличением размеров частиц по ряду цветов: бледно-розовый, красный, пурпурный, синий, фиолетовый, коричнево-черный. Образование пурпурного золя при действии $SnCl_2$ на очень разбавленные (до 0,01 *мг/л*) растворы соединений золота используется иногда при анализах для открытия этого элемента. Золи золота были известны еще в XVII веке.

37) Интересное применение находит получаемое восстановлением мелко раздробленное с е р е б р о в санитарной технике и медицине. Как показывает опыт, ион Ag^+ обладает исключительно сильно выраженными бактерицидными (убивающими бактерии) свойствами. Например, выдержанная некоторое время в серебряных сосудах

вода может затем вие контакта с воздухом сохраняться без загнивания неограниченно долго, так как она оказывается достаточно стернлизованной уже той ничтожной концентрацией иона Ag^+, которая в ней создается при соприкосиовении с металлическим серебром. Это было известно еще в древностн. Так, около 2500 лет тому назад персндскнй царь Кир пользовался серебряным сосудами для хранения питьевой воды во время своих военных походов.

38) Накопленне ионов Ag^+ протекает тем быстрее, чем больше поверхность соприкосновення воды с металлом. Для максимального увелнчения этой поверхиости с наименьшей затратой металла целесообразно осаждать последний очень тонким слоем на зернах обычного песка и затем фнльтровать воду сквозь слой такого посеребренного песка. Подобным образом могут быть созданы удобные походные фильтры для обеззаражнвания воды. С другой стороны, перевязкн с применением полученной тем же путем «серебряной марли» илн «серебряной ваты» (лнбо просто прнсыпки порошком коллоидного серебра) хорошо действуют прн лечении некоторых кожных заболеваний, трудно зажнвающнх язв и т. д. Покрытие поверхностных ран серебряными пластннкамн практиковалось уже в древнем Египте.

39) «Серебряная вода» может служнть для обеззараживания и консервнрованиия некоторых пищевых продуктов. Следует отметить, что более быстрым и удобным способом ее получения является контакт воды не с металлическим Ag, а с хлористым серебром. Создающаяся в насыщеином растворе этой соли концентрация Ag^+ составляет около 1 *мг/л*, тогда как нижнй предел бактерицидного действня серебра оценнвается концентрацией порядка 10^{-6} *мг/л*. Следователььио, насыщенный раствор AgCl без потерн его бактерицидностн может быть разбавлен в 100 и более раз.

40) Очистку больших колнчеств воды на основе использоваиня бактернцндиого действия иона Ag^+ особенно удобно проводнть электрохнмическим путем. Для этого достаточно иметь небольшой источник постоянного тока н две серебряные пластиики в качестве электродов. Током силой в 10 *ма* (при напряженин около 1,5 *в*) можио осуществить стерилизацию 4000 *л* воды за час.

41) Несколько неясен вопрос о возможной токсичности «серебряной воды». Прямых указаний на это нет, но по санитарным нормам США содержание Ag в питьевой воде ие должно превышать 0,05 *мг/л*. Очевидио, что при этом подразумевается постоянное пользованне ею.

42) При длнтельном поступлении в организм нзбыточных доз серебра развнвается аргнрия, внешне выражающаяся серой окраской слнзистых оболочек и кожи (преимущественно на освещенных участках тела), обусловленной отложением частичек восстановленного серебра. Какие-лнбо расстройства самочувствия заболевших аргирней наблюдаются далеко ие всегда. Вместе с тем отмечалось, что они не подвержены инфекцнонным заболеванням.

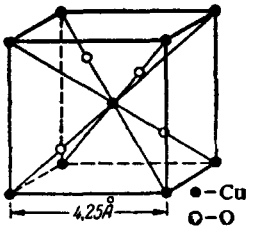


Рис. XIII-46. Элементарная ячейка кристалла Cu_2O.

43) Закись меди встречается в природе и может быть получена накаливаннем Cu прн ограниченном доступе воздуха. Теплота ее образования нз элемеитов равна 40 *ккал/моль*. В крнсталлах Cu_2O каждый атом кислорода тетраэдрнчески окружен четырьмя атомами меди, а каждый из последних имеет два соседнх атома кислорода (рнс. XIII-46). По отношению к нагреванию закнсь медн весьма устойчива и плавится при 1236 °С без разложения. Напротив, Ag_2O (теплота образования 7 *ккал/моль*) и Au_2O начинают распадаться иа элементы уже около 100 °С. Давление диссоциации Ag_2O достигает 1 *атм* при 182 °С.

44) При налнчии небольшого избытка кислорода (против формулы Cu_2O) закись медн является полупроводником *p*-типа. На ее кристаллах были наиболее детально изучены свойства возникающих в полупроводниках н дизлектрнках (например, под действием света) элементарных электронейтральных возбуждений — т. н. экситонов. Последние модельно трактуются как способные перемещаться по объему кристалла более или менее тесные сочетания электрона н «дырки» (III § 8 доп. 9).

45) Интересным применением Cu_2O является использование ее в паре с металлической медью для изготовления «купроксных» выпрямителей переменного тока. Работа основана на том, что поток электронов проходит только от Cu к Cu_2O, но не обратно.

46) При восстановлении производных двухвалентной меди в щелочной среде выпадает желтый осадок, по-видимому, представляющий собой в основном не CuOH, а коллоидную Cu_2O. По мере довольно быстро протекающего укрупнения ее частиц цвет меняется на красный. Для произведения растворимости CuOH дается значение $2 \cdot 10^{-15}$.

47) В индивидуальном состоянии белый AgOH может быть, по-видимому, получен взаимодействием спиртовых растворов $AgNO_3$ и KOH при —50 °C. Растворимость AgOH в воде при обычных условиях составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Осаждение его из растворов идет около pH = 9. Диссоциации AgOH по основному и кислотному типам отвечают, соответственно, следующие константы: $K = 5 \cdot 10^{-3}$ и $K = 8 \cdot 10^{-13}$. Таким образом, на каждую молекулу AgOH, диссоциированную по кислотному типу, приходятся миллиарды диссоциированных по типу основания.

48) Растворимость AgOH в крепких растворах сильных щелочей значительно выше, чем в воде. Растворы содержат аргентиты типа $M[Ag(OH)_2]$, которые в индивидуальном состоянии не выделены. Сухим путем были получены аргентиты составов Na_3AgO_2, $Na_4Ag_2O_3$ и $Na_2Ag_4O_3$, однако весьма вероятно, что в действительности они представляют собой сплавы окислов (ср. IX § 3 доп. 51).

Напротив, тоже синтезированные сухим путем продукты состава МОЭ (где М — щелочной металл, а Э — элемент подгруппы меди) являются индивидуальными соединениями. Кристаллы этих бесцветных (KOCu, KOAg) или желтых (CsOAg, CsOAu) веществ слагаются из тетрамеров $M_4[Э_4O_4]$.

49) Темно-фиолетовый AuOH может быть получен слабым подогреванием взвеси AuBr в растворе KOH. При избытке щелочи AuOH образует синий золь, но вместе с тем и частично растворяется. Последнее обусловлено, вероятно, образованием аурито в $M[Au(OH)_2]$, которые в твердом состоянии не выделены. Осторожным нагреванием (не выше 200 °C) гидрат закиси золота может быть нацело переведен в Au_2O.

50) Во влажном состоянии соли Cu^+ постепенно окисляются кислородом воздуха, а большинство соединений Au^+ довольно быстро распадается на соответствующие производные трехвалентного золота и металлическое Au (по схеме $3Au^+ = Au^{3+} + 2Au$). Подобный же распад (по схеме $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$) имеет место и у некоторых производных одновалентной меди.

51) Радиусы ионов Cu^+, Ag^+ и Au^+ равны соответственно 0,98, 1,13 и 1,37 Å. Из галоидных производных сравнительно хорошо изучены соли меди и серебра, некоторые свойства которых сопоставлены ниже:

	CuCl	CuBr	CuI	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Теплота образования, *ккал/моль*	32	25	16	49	30	24	15
Цвет	белый	белый	белый	белый	белый	желтоватый	желтый
Тип кристаллической структуры	ZnS	ZnS	ZnS	NaCl	NaCl	NaCl	ZnS
d (ЭГ), Å	2,34	2,46	2,62	2,46	2,77	2,88	2,99
Энергия кристаллической решетки, *ккал/моль*	232	226	219	229	217	211	204
Температура плавления, °C	430	488	588	435	457	430	558
Растворимость, *моль/л*	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	15	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$

Для желтых галидов одновалентного золота даются следующие значения (*ккал/моль*) теплот образования из элементов и энергий кристаллических решеток: 8 и 247 (Cl), 4 и 243 (Br), 0 и 241 (I). Кристаллы AuI образованы бесконечными цепями —Au—I— —Au—I— с очень малым ядерным расстоянием $d(AuI) = 2{,}62$ Å.

52) Из фторидов ЭF производные Cu и Au не получены. По-видимому, они способны существовать лишь при высоких температурах. В этих условиях молекулы

CuF и AgF были охарактеризованы ядерными расстояниями 1,75 и 1,98 Å, дипольными моментами 5,77 и 6,22 *D*, энергиями диссоциации 103 и 90 *ккал/моль*.

Фтористое серебро может быть получено взаимодействием Ag_2CO_3 и HF. Сразу в безводном состоянии его удобно получать термическим разложением $AgBF_4$ при 200 °С (по схеме $AgBF_4 = BF_3\uparrow + AgF$). Оно светочувствительно (к ультрафиолетовым лучам), очень гигроскопично, хорошо растворимо в воде и умеренно (15 *г/л*) — в метиловом спирте. Электролитическая диссоциация растворенного в воде AgF весьма значительна (V § 5 доп. 19). Из водных растворов фтористое серебро выделяется в виде бесцветных кристаллогидратов $AgF \cdot 4H_2O$ или $AgF \cdot 2H_2O$, а из растворов в крепкой HF — в виде кристаллов $AgF \cdot HF$ или $AgF \cdot 3HF$ (ср. VII § 1 доп. 28). Для константы диссоциации AgF в жидкой HF дается значение $9 \cdot 10^{-2}$. В системе NaF—AgF—H_2O двойные соединения не образуются. Фтористое серебро находит использование при фторировании органических соединений.

53) Взаимодействием при 50—90 °С избытка насыщенного раствора AgF с мелкораздробленным металлическим серебром (или электролизом такого раствора с серебряным анодом) может быть получен субфторид серебра — Ag_2F (теплота образования из элементов 50 *ккал/моль*). Он представляет собой кристаллы зеленовато-бронзового цвета, имеющие слоистую структуру AgFAg (типа CdI_2) с параметрами $d(AgF) = 2{,}46$ и $d(AgAg) = 2{,}86$ Å. Диаргентомонофторид малочувствителен к действию света, устойчив в соприкосновении с сухим воздухом или насыщенным раствором AgF, но водой или при нагревании выше 100 °С медленно разлагается по схеме $Ag_2F = AgF + Ag$. Так как он прекрасно проводит электрический ток, строение его отвечает, вероятно, схеме $Ag^+F^-Ag^+ + e$. Аналогичные производные других галоидов, по-видимому, не существуют.

54) Ввиду малой растворимости хлористых, бромистых и иодистых солей серебра их творожистые осадки образуются во всех тех случаях, когда раствор одновременно содержит ионы Ag^+ и галоида. Сложнее обстоит дело в случае меди, не дающей легкорастворимых закисных солей. Здесь приходится исходить из производных двухвалентной меди, восстанавливая их нагреванием с металлической Cu (например, по схеме: $CuCl_2 + Cu = 2CuCl$).

55) Галоидные соли одновалентного золота удобно получать разложением при умеренном нагревании соответствующих производных трехвалентного Au (по схеме $AuГ_3 = AuГ + Г_2$) или их осторожным восстановлением. В присутствии воды эти почти нерастворимые галиды подвергаются диспропорционированию по схеме $3AuГ = AuГ_3 + 2Au$. На холоду процесс протекает медленно, но значительно ускоряется при нагревании (в том числе действием света). По ряду AuCl — AuBr — AuI тенденция к диспропорционированию уменьшается и зеленовато-желтый иодид (который может быть при слабом нагревании получен также по схеме $2Au + I_2 = 2AuI$) выше 100 °С начинает распадаться непосредственно на элементы.

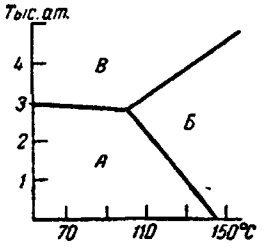


Рис. XIII-47. Диаграмма состояния твердого AgI.

56) Твердое иодистое серебро известно в четырех кристаллических формах, из которых при обычных условиях способны существовать две — более устойчивая (ниже +137 °С) кубическая [тип ZnS, $d(AgI) = 2{,}80$ Å, плотность 5,71] и менее устойчивая гексагональная [тип ZnO, $d(AgI) = 2{,}74$ и 3,03 Å, плотность 5,61—5,67]. При действии NaI на раствор $AgNO_3$ осаждается смесь обеих модификаций, причем избыток Ag^+ способствует образованию кубической, а избыток I' — гексагональной. Последняя может быть при обычных условиях переведена в кубическую уже растиранием осадка.

57) Область устойчивости обычного иодистого серебра показана на рис. XIII-47 буквой *А*. Его устойчивав выше 146 °С форма — *Б* характеризуется примерно на 5% меньшим по сравнению с обычной объемом и сложной кристаллической структурой; атомы (воны) иода занимают в ней узлы объемноцентрированной кубической решетки,

а атомы (ионы) серебра статистически заполняют часть различных пустот структуры, приобретая при этом координационные числа два [d(AgI) = 2,52 Å], три (2,67 Å) или четыре (2,86 Å). Устойчивая лишь при высоких давлениях форма *В* имеет структуру типа NaCl.

58) Благодаря наличию в форме *Б* избытка структурных пустот сравнительно (с иодом) маленькие ионы Ag^+ способны легко перемещаться по кристаллу. Этим обусловлена ее очень высокая электропроводность. Последняя приблизительно в два раза больше, чем у максимально электропроводных водных растворов, и вблизи точки перехода почти в 4000 раз превосходит электропроводность устойчивой при обычных условиях формы AgI. Интересно также, что электропроводность твердого AgI при температуре плавления (558 °C) даже несколько б о л ь ш е, чем расплавленного, тогда как почти у всех остальных солей плавление сопровождается резким ее повышением (например, для NaCl в 3000 раз). Перенос тока ионами Ag^+ характерен также для твердых AgBr и AgCl, которые, однако, подчиняются общему правилу, как это видно из приводимых ниже данных для относительных электропроводностей при точках плавления (твердый AgCl = 1):

	AgCl	AgBr	AgI
В твердом состоянии	1	4.4	22,0
В расплаве	31,2	23,0	19,7

С ростом внешнего давления температуры плавления всех трех галидов повышаются.

59) Получаемое путём быстрого охлаждения пара в метастабильной гексагональной форме мелкораздробленное AgI является наиболее эффективным зародышеобразователем при кристаллизации переохлажденной воды (ср. X § 1 доп. 40). Обусловлено это очень близким сходством структур кристаллов льда и такой формы AgI.

60) Весьма практически важным свойством труднорастворимых галогенидов Ag является постепенно идущий под действием света распад их на металлическое серебро в свободный галоид по схеме $2AgГ = 2Ag + Г_2$. Распад этот вызывается главным образом лучами сине-фиолетовой части спектра, тогда как красные лучи оказываются практически неактивными. Светочувствительность галидов серебра изменяется по ряду AgBr > AgCl > AgI. При охлаждении она сильно уменьшается. Так, при температуре жидкого воздуха чистое AgCl заметно не разлагается даже в результате длительного освещения. Кристаллы AgCl хорошо пропускают инфракрасное излучение (особенно — более 80% — в интервале от 5 до 20 *мк*).

61) Протекающие под действием света химические процессы носят название *фотохимических* реакций. В зависимости от того, является ли сам рассматриваемый процесс экзо- или эндотермическим, значение световых лучей для его протекания существенно различно. В первом случае (например, при образовании HCl из элементов — VII § 2) свет нужен только для первоначального возникновения процесса, а дальше он самопроизвольно идет и в темноте. Напротив, во втором случае (примером которого может служить распад галогенидов Ag) процесс протекает только в меру затраты на него энергии световых лучей и при устранении освещения прекращается.

62) Фотохимическая чувствительность галидов серебра была использована, в частности, для создания с в е т о ч у в с т в и т е л ь н о г о с т е к л а. Заключенные в стеклянной массе мельчайшие частицы AgГ под действием сильного света разлагаются с образованием металлического серебра (и свободного галоида), отчего стекло темнеет. Так как серебро и галоид пространственно не отделены друг от друга, при ослаблении света наступает обратная реакция и стекло вновь становится прозрачным. Подобные светочувствительные стекла, по-видимому, перспективны для использования в электронно-вычислительной технике.

63) На светочувствительности галоидных солей серебра основано их использование для *фотографии*. Фотографические пленки состоят в основном из светочувствительного слоя тонкой взвеси галида Ag (чаще всего — AgBr) в желатине, нанесенного на целлулоид. Обычная толщина такого слоя составляет около 20 *мк*, а диаметр зерен AgГ от 0,1 до 2 *мк*.

Освещение пленки ведет к распаду содержащегося в ней галогенида Ag, причем галоид химически связывается желатиной, а серебро образует мельчайшие зародышевые кристаллики. Последних на данном участке поверхности возникает тем больше, чем более сильному освещению этот участок подвергался. Таким образом, несмотря на внешнюю однородность находившейся под кратковременным действием света пленки, на ней уже содержится «скрытое изображение» фотографируемого предмета.

Чтобы сделать его видимым, пленку подвергают операции проявления, заключающейся в дальнейшем восстановлении галогенида серебра до свободного Ag химическим путем. В качестве проявители пользуются обычно каким-либо органическим восстановителем. Существенно важно для процесса проявления то обстоятельство, что восстановление галоидного серебра быстрее всего протекает в непосредственном соседстве с уже имеющимися зародышевыми кристалликами металлического Ag. Обусловлено это, по-видимому, адсорбцией на них проявители, с одной стороны, и ролью зародышей в качестве центров кристаллизации для вновь выделяющегося металлического серебра — с другой.

Достигнув при помощи проявлении достаточной четкости видимого изображения, пленку фиксируют для того, чтобы уничтожить ее чувствительность к дальнейшему действию света. Фиксаж осуществляется путем извлечения из светочувствительного слоя оставшихся неразложенными галогенидов серебра. В качестве фиксирующего агента обычно пользуются раствором гипосульфита, легко растворяющим галогениды Ag за счет комплексообразования по схеме: $2Na_2S_2O_3 + AgI = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI$ (константа нестойкости комплексного иона $[Ag(S_2O_3)_2]'''$ равна $4 \cdot 10^{-14}$).

Получаемое путем проявления и фиксировании устойчивое на свету видимое изображение — н е г а т и в — является обратным истинному, так как темные места на нем отвечают светлым местам фотографируемого объекта и обратно. Для получения истинного изображения негатив накладывают на другую пленку или бумагу со светочувствительным слоем и подвергают действию света. Так как свет легче проходит сквозь более светлые места негатива и труднее — сквозь более темные, отношение между светом и тенью меняется при таком «печатании» снимков на обратное и становится отвечающим сфотографированному объекту. Отпечатанный снимок — п о з и т и в — подвергают затем проявлению и фиксированию (или только последнему, если светочувствительный слой был рассчитан на получение видимого изображения непосредственно фотохимическим путем). По химии фотографических процессов имеется монографии *.

64) Недавно было предложено создавать светочувствительный слой путем осаждения на стекле паров AgBr в вакууме. Толщина напыленного таким образом слоя не превышает 4 *мк*, а зернистость его практически не сказывается при любых увеличениях. Время последующей обработки негатива (проявлении и т. д.) исчисляется всего лишь секундами.

65) Путем введения в светочувствительный слой специальных добавок удается не только резко повышать его общую чувствительность (вплоть до времени экспозиции 10^{-12} *сек*) или избирательную воспримчивость к отдельным лучам спектра (в том числе инфракрасным), но и создавать слои, приобретающие под действием света и последующего проявлении определенную окраску. На этом основана ц в е т н а я ф о т о г р а ф и я, которая обычно использует возможность получения любого цвета путем комбинировании в соответствующих пропорциях трех элементарных цветов — красного, зеленого и синего.

66) Интересно, что подобным же образом строятся и наши в к у с о в ы е о щ у щ е н и я. Язык содержит рецепторы четырех основных типов, отвечающих сладкому, соленому, кислому и горькому вкусам. Различные комбинации этих элементарных вкусов и создают всю гамму вкусовых восприятий человека (ср. XII § 2 доп. 34).

* М а р х и л е в и ч К. И., Я ш т о л ь д - Г о в о р к о В. А. Фотографическая химия. М., «Искусство», 1956. 175 с.

Интересно, что вкусовая чувствительность людей с возрастом не понижается, а повышается.

67) При нагревании все рассматриваемые галиды меняют свою окраску на более темную. Например, CuCl при 178 °С синеет, а хлористое серебро становится при плавлении оранжево-желтым. Так как расплавленное AgCl хорошо пристает к стеклу, кварцу и металлам, им удобно пользоваться для создания газонепроницаемых соединений между отдельными частями аппаратуры (следует лишь иметь в виду, что при переходе из жидкого в твердое состояние объем AgCl увеличивается). Более легкоплавки пригодные для той же цели сплавы состава 40 вес. % AgCl и 60 — TlCl (т. пл. 210 °С) или 31 вес. % AgCl, 46 — AgI и 23 — TlCl (т. пл. 131 °С). Расплавленное AgCl несколько растворяет металлическое серебро (0,03 мол. % при 490 °С и 0,06 мол. % при 700 °С).

68) Выше 1000 °С все галиды Cu^+ и Ag^+ заметно летучи, причем при дальнейшем нагревании одни кипят без разложения (CuCl — при 1359, CuBr — при 1345, CuI — при 1336, AgCl — при 1545 °С), другие начинают распадаться на элементы еще до достижения точки кипения (например, AgI). Еще легче (до достижения точки плавления) распадаются при нагревании галоидные соли одновалентного золота. По ряду Cl—Br—I термическая устойчивость рассматриваемых соединений заметно уменьшается.

69) В парах кипящие без разложения галиды частично ассоциированы с образованием главным образом молекул $(ЭГ)_3$. Тример хлористой меди имеет строение шестичленного кольца с $d(CuCl) = 2{,}16$ Å и углами, приблизительно равными 90° ($\angle CuClCu$) или 150° ($\angle ClCuCl$). В индивидуальных молекулах ЭГ ядерные расстояния равны (Å): 2,33 (CuI), 2,28 (AgCl), 2,39 (AgBr), 2,54 (AgI). Для силовых констант связей в хлоридах ЭCl даются значения 2,3 (Cu), 1,8 (Ag) и 2,6 (Au). Дипольный момент молекулы AgCl равен 5,70.

70) Очень малая растворимость в воде галидов ЭГ серебра и меди по мере повышения температуры быстро увеличивается. Так, для AgCl, AgBr, AgI, CuCl и CuBr при нагревании до 350 °С она возрастает соответственно в 290, 1900, 1620, 1000 и 214 раз. Медленным охлаждением подобных растворов могут быть получены кристаллы галидов ЭГ в сотни и тысячи раз более крупные, чем то обычно для них.

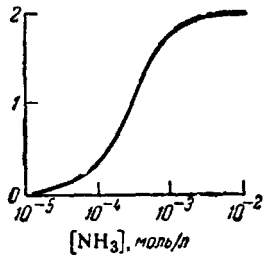


Рис. XIII-48. Значения n в формуле $[Ag(NH_3)_n]^+$.

71) В сухом состоянии галиды Cu^+, Ag^+ и Au^+ легко присоединяют газообразный NH_3 с образованием комплексных соединений, из которых наиболее богатые аммиаком отвечают составу $[Э(NH_3)_3]Г$. Аммиакаты с еще бо́льшим содержанием NH_3 могут быть получены при пользовании жидким аммиаком. Например, AuCl в этих условиях образует комплекс состава $AuCl \cdot 12NH_3$. Получены были также комплексы некоторых из рассматриваемых галогенидов с фосфином состава $ЭГ \cdot PH_3$ и $ЭГ \cdot 2PH_3$.

72) Водный аммиак растворяет большинство галоидных солей Cu^+ и Ag^+ с образованием бесцветных комплексных соединений, содержащих преимущественно ионы $[Э(NH_3)_2]^+$ (рис. XIII-48). Интересно, что по ряду AgCl—AgBr—AgI растворимость галидов в водном аммиаке очень быстро возрастает (100 *г* насыщенного при 0 °С раствора содержат 0,28 *г* AgCl, 2,35 *г* AgBr или 84,1 *г* AgI). Для AuCl известен бесцветный аммиакат состава $AuCl \cdot NH_3$, образующийся при взаимодействии AuCl с NH_4OH (и последующем упаривании раствора). Он нерастворим в воде, но растворяется в избытке NH_4OH (вероятно, вследствие образования $[Au(NH_3)_2]Cl$). При нагревании выше 150 °С этот аммиакат разлагается. Иодистое золото образует с жидким аммиаком комплекс состава $[Au(NH_3)_6]I$.

73) Подобно солям Ag^+, легко растворяется в аммиаке и Ag_2O. В результате растворения образуется комплексное основание $[Ag(NH_3)_2]OH$, диссоциирующее приблизительно в такой же степени, как NaOH. Константа нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$

равна $6 \cdot 10^{-8}$. Аналогичный комплекс одновалентной меди сам по себе еще устойчивее ($K = 1 \cdot 10^{-11}$), но легко окисляется кислородом воздуха. Следует отметить, что раствор аммиачного комплекса серебра нельзя хранить (так как при стоянии из него выделяется весьма взрывчатый осадок).

74) При помощи восстановления аммиачных растворов солей серебра могут быть получены плотно пристающие к стеклу тонкие пленки металлического Ag. На этом основано производство зеркал. Осажденная на стекле блестящая серебряная пленка для защиты от внешних воздействий покрывается сверху лаком.

Обычно для серебрения стекла применяются два свежеприготовленных раствора, примерный рецепт получения которых дается ниже. (*А*) К раствору 6 *г* $AgNO_3$ в 100 *мл* воды добавляют водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка, затем 70 *мл* 3%-ного раствора NaOH и снова водный аммиак до полного прояснения раствора (без избытка). Последний разбавляют водой до 500 *мл*. (*Б*) Раствор 1,3 *г* глюкозы в 25 *мл* воды (к которой добавлена одна капля конц. HNO_3) кипятят 2 *мин*, охлаждают и разбавляют равным объемом спирта. Перед самым употреблением растворы *А* и *Б* смешивают в соотношении 10 : 1. Плотная пленка серебра осаждается на стекле (предварительно тщательно очищенном обработкой горячей смесью $HNO_3 + K_2Cr_2O_7$, затем дистиллированной водой и, наконец, спиртом) примерно через $^1/_2$ *ч*. При необходимости получения более толстого слоя Ag обработку повторяют со свежими порциями растворов еще один или два раза. Образовавшийся осадок серебра промывают водой и спиртом.

75) Раствором $AgNO_3$ в водном аммиаке иногда пользуются для нанесения несмываемых при стирке меток на белье. Проявление и закрепление метки достигается путем немедленного проглаживания помеченного места горячим утюгом. В случае необходимости снятия такой метки это может быть осуществлено обработкой ее крепким раствором KI с последующей промывкой водой.

76) Электролитическая диссоциация малорастворимых галидов серебра невелика: для констант диссоциации молекул AgCl и AgBr даются значения соответственно $2 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-5}$. В достаточно крепких растворах галоидоводородных кислот и их щелочных солей галиды Cu^+, Ag^+ и Au^+ заметно растворимы (особенно при нагревании). Например, в насыщенном растворе NaCl растворимость AgCl при обычных условиях равна $7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* (против $1 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* для воды). На производных серебра было показано, что с увеличением радиуса $Э^+$ щелочного металла растворимость несколько возрастает. Растворение обусловлено образованием комплексных кислот или их щелочных солей, многие из которых были выделены в твердом состоянии. Таковы, например, перламутрово-серые иглы $H[CuCl_2]$, бесцветные кристаллы $K[AgI_2]$, $K_2[AgI_3]$, $Na[AuCl_2]$ и др. Известные значения констант нестойкости комплексных ионов типа $[ЭГ_2]'$ сопоставлены в приводимой таблице:

	Cu	Ag	Au
Cl	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Br	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-13}$
I	$5 \cdot 10^{-9}$		

Как видно из этих данных, по рядам Cu^+—Ag^+—Au^+ и Cl^-—Br^-—I^- устойчивость однотипных комплексов возрастает. Интересно, что тенденция к повышению координационного числа Ag^+ (с последовательным образованием комплексов типа $AgГ_2'$, $AgГ_3''$, $AgГ_4'''$) по ряду Cl—Br—I не уменьшается, а увеличивается.

77) Система Ag^+—Br^- была изучена также и эквимолярном расплаве $NaNO_3$—KNO_3 при 280 °C (ср. § 1 доп. 105). Произведение растворимости бромистого серебра оказалось равным $3 \cdot 10^{-7}$, а для константы диссоциации AgBr и константы нестойкости иона $AgBr_2'$ получены значения соответственно $4 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-5}$.

78) Малорастворимые галиды серебра растворимы в крепких горячих растворах $AgNO_3$ (а также $AgClO_4$ и AgF). Из подобных растворов могут быть выделены

двойные соли $AgNO_3$ и соответствующего галида Ag, характеризующиеся определенными температурами плавления (°С):

$AgNO_3 \cdot AgCl$	$AgNO_3 \cdot AgBr$	$AgNO_3 \cdot AgI$	$2AgNO_3 \cdot AgI$
160	182	94	105

В рассматриваемых двойных соединеннях комплексообразователем является нон галоида: строенне нх отвечает формулам $[GAg_2]NO_3$ и $[GAg_3](NO_3)_2$. Для констант нестойкости ионов $[GAg_2]^+$ и $[GAg_3]^{++}$ даются следующне значения: $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ (Cl), $9 \cdot 10^{-8}$ и $7 \cdot 10^{-9}$ (Br), $1 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-14}$ (I).

79) Бесцветные аммиачные и солянокислые растворы CuCl на воздухе быстро окрашиваются (соответственно — в синий нли зеленый цвет) вследствне постепенно ндущего окисленнн Cu^+ до Cu^{2+}. В газовом анализе этнми растворамн часто пользуются для улавливання окиси углерода. Последняя поглощается ими на холоду и вновь выделяется при нагреванин. Из насыщенных окисью углерода растворов может быть выделено бесцветное соеднненне состава $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$. Соответствующнй безводный продукт присоединенин ($CuCl \cdot CO$) образуется только под большим давлением. Он представляет собой рыхлый белый порошок, давленне CO над которым уже прн 0 °С составляет 67 *мм рт. ст.* Аналогнчные производные CuBr и CuI еще менее устойчивы. Подобное же по составу бесцветное соединение золота ($AuCl \cdot CO$) образуется в результате взаимодействия $AuCl_3$ и CO при 90 °С. Для серебра карбонильные производные не получены.

80) К галоидным солям Cu^+, Ag^+ и Au^+ близко примыкают их ц н а н и д ы: белые CuCN и AgCN и желтый AuCN. Температура плавлення CuCN лежит при 473 °С (в атмосфере азота), а цианиды серебра и золота разлагаются еще до ее достижения. Под давленнем около 73 тыс. *ат* температура плавлення AgCN равна 443 °С (а ее экстраполяцин к обычному давленню дает 346 °С). В отличие от галоидных солей серебра AgCN ие темнеет под действием света. Кристалл его слагается из бесконечных лнпейных цепей типа $\cdots Ag \cdots C \equiv N \cdots Ag \cdots C \equiv N \cdots$, т. е. серебро оказывается связанным в с углеродом, и с азотом цианидных аннонов. Аналогичная структура установлена и для цианида одновалентного золота. Интересно, что расстояние между соседнними атомами Au в таких цепях (5,09 А) значнтельно меньше, чем между соседниими атомами Ag (5,26 А). Частота валентных колебаний связи C≡N в AgCN (2178 $см^{-1}$) значительно выше, чем в ионной структуре NaCN (2080 $см^{-1}$).

81) Все три соли почти нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, но более или менее хорошо растворяются в веществах, образующих с ионами рассматриваемых элементов комплексные соединения (NH_3, $Na_2S_2O_3$ и др.). Особенно легко идет их растворение в присутствии цнанидов щелочных металлов. При этом получаются весьма устойчивые; легкорастворимые в воде бесцветные комплексные соли типа $M[Э(CN)_2]$. Константы нестойкости отвечающих им комплексных анионов изменяются по ряду $1 \cdot 10^{-24}$ (Cu), $8 \cdot 10^{-22}$ (Ag), $5 \cdot 10^{-39}$ (Au). В крнсталлах $K[Э(CN)_2]$ ноны $[Ag(CN)_2]^-$ и $[Au(CN)_2]^-$ линейны (силовые константы связей Э—С характеризуются значениями соответственно 1,8 и 2,7), тогда как ион $[Cu(CN)_2]^-$ несколько изогнут ($\angle CCuC = 134°$ при $d(CuC) = 1{,}92$ А), что обусловлено близкнм соседством с атомом Cu атома N одного из соседних аннонов [$d(CuN) = 2{,}05$ А].

82) Для меди и отчасти серебра известны также комплексы с более высокимн координацноннымн числами — типов $M_2[Э(CN)_3]$ и $M_3[Э(CN)_4]$. В тетраэдрическом ионе $[Cu(CN)_4]^{3-}$ силовая константа связи Cu — C равна 1,3. Нагревание CuCN ($ПР = 3 \times 10^{-20}$) с раствором $FeCl_3$ может служнть методом получення циана: $2CuCN + 2FeCl_3 = 2CuCl + 2FeCl_2 + (CN)_2$.

83) Нормальные потенциалы (ε) для протекающих в щелочной среде процессов $Э + 2CN' \rightleftarrows [Э(CN)_2]' + e$ равны —0,43 (Cu), —0,31 (Ag) и —0,61 (Au), т. е. близки к потенциалу водородного электрода (рис. V-35). Несмотря на принцнпиальную обратимость при этих условнях реакций по схеме $Э + H^\cdot \rightleftarrows Э^\cdot + H$, вытесненне водорода заметно наблюдается лишь в случае медн (склонной к образованию ионов $[Cu(CN)_3]''$ и $[Cu(CN)_4]'''$). Однако в присутствии окислителей происходнт довольно быстрое рас-

творение также серебра и золота, так как равновесие $Э + H^{\cdot} \rightleftarrows Э^{\cdot} + \dot{e}$ смещается вправо за счет связывания уже не только Э·, но и водорода (путем окисления его до воды). При доступе кислорода воздуха золото и серебро растворяются в NaCN по суммарному уравненню: $4Э + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Э(CN)_2] + 4NaOH$. В качестве промежуточного продукта прн этом, по-виднмому, образуется перекись водорода, расходуемая затем на дальнейшее окисление. Растворамн комплексных цианидов Ag и Au часто пользуются для электролитического серебрення и золочения других металлов (главным образом медн).

84) Для роданидных производных Cu^+ и ее аналогов характерна связь катиона с анионом через серу. Однако крнсталлы AgSCN слагаются из бесконечных зигзагообразных цепей тнпа ...AgSCN...AgSCN... (с углом 104° прн атоме серы), в которых Ag^+ имеет контакты не только с серой [d(AgS) = 2,43 А], но и с азотом соседней молекулы [d(AgN) = 2,22 А]. Простые роданнды Cu^+ и Ag^+ представляют собой белые вещества, почти не растворнмые в воде, но при избытке нонов SCN^- растворяющнеся с образованием комплексных соединенй. Из них для серебра известны типы $M[Ag(SCN)_2]$, $M_2[Ag(SCN)_3]$ и $M_3[Ag(SCN)_4]$, а также $(NH_4)_5[Ag(SCN)_6]$. Для меди получены $Cs[Cu(SCN)_2]$ и $Na_3[Cu(SCN)_4] \cdot 4H_2O$. Последняя соль нитересна тем, что в ее концентрированном растворе фильтровальная бумага снльно набухает, а при последующем нагреванни образует прозрачный раствор, который по охлаждении звстывает в гель. Для констант нестойкости нонов $[Э(SCN)_2]^-$ даются значения $1 \cdot 10^{-11}$ (Cu), $3 \cdot 10^{-8}$ (Ag) и $1 \cdot 10^{-25}$ (Au). Роданистые производные Au^+ малоустойчнвы и постепенно разлагаются с выделением металлнческого золота.

85) Из других солей Cu^+, Ag^+ и Au^+ практнческн прнходится нметь дело почти исключнтельно с пронзводнымн серебра. Данные по растворимости (*моль/л* H_2O) некоторых солей Ag при обычных условиях сопоставлены ниже:

ClO_4^-	NO_3^-	ClO_3^-	CH_3COO^-	ClO_2^-	SO_4^{2-}	NO_2^-	BrO_3^-	SeO_4^{2-}
27	15	$5 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	CrO_4^{2-}	N_3^-	IO_3^-	PO_4^{3-}	CN^-	SCN^-	S^{2-}
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Как видно из приведенного сопоставлення, большинство солей серебра малорастворнмо в воде.

86) В крепких растворах соответствующнх солей щелочных металлов трудно-растворимые соли Ag обычно более илн менее легко растворяются вследствие образования комплексных соединненй. Последнне характернзуются различной устойчивостью (например, константы нестойкостн нонов $[Ag(NO_2)_2]^-$ и $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ равны соответственно $6 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Интереснымн комплексными производными серебра являются соли состава $Cs_3Ba[Ag(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_9[Ag(S_2O_3)_4X_2]$ (где $X = Cl^-$, Br^- или SCN^-), в которых Ag имеет, по-виднмому, координацнонное число шесть.

87) Азотнокислое серебро (т. пл. 209,6 °С) шнроко нспользуется прн изготовленнн зеркал и в медицнне (часто в внде сплава 1 вес. ч. $AgNO_3$ с 2 вес. ч. KNO_3 под названием «ляпнс»). Расплавленное $AgNO_3$ может служить средой для криоскопнн (криоскопнческая константа 26,5 *град/моль*). Термическое разложение этой соли наступает лишь выше 350 °С. Для системы $AgNO_3 - KNO_3$ установлено наличие плавящейся при 125 °С эвтектики (55,6 мол.% $AgNO_3$). Азотнокислое серебро растворимо н в некоторых органических жидкостях. Примерами могут служить приводимые ннже данные (в молях $AgNO_3$ на 100 молей растворителя при обычных условнях):

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	$C_6H_5NH_2$	C_5H_5N	CH_3CN
27	0,68	0,57	0,21	1,4	9,8	21,3	41,6

Как видно нз этих данных, особенно хорошими растворителями $AgNO_3$ являются азотсодержащие органические соединения. Для Cu^+ и Au^+ нитраты не получены (однако некоторые производящиеся от $CuNO_3$ комплексы известны).

88) Пропускание этилена при 0 °С в насыщенный водный раствор азотнокислого серебра сопровождается осаждением белого комплекса $C_2H_4 \cdot AgNO_3$. В индивидуальном состоянии он устойчив лишь ниже —30 °С (или под повышением давлением этилена).

89) Энергия кристаллической решетки перхлората серебра оценивается в 165 *ккал/моль*. При нагревании эта бесцветная соль не плавится, а около 500 °С разлагается. Она легко растворима не только в воде, но и во многих органических жидкостях. Твердая фаза обычно содержит сольваты с растворителем типа $AgClO_4 \cdot n$Рл (где Рл — молекула растворителя). Некоторые числовые данные для 25 °С приводятся ниже (растворимость в молях $AgClO_4$ на 100 молей растворителя):

Растворитель	H_2O	C_5H_5N	$C_6H_5NH_2$	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$
Растворимость	48	10,0	2,4	2,0	42
n	1	4	6	1	0

Сольват $AgClO_4 \cdot C_6H_5CH_3$ устойчив лишь ниже 22,6 °С. Обращает на себя внимание почти одинаковая растворимость $AgClO_4$ в анилине и бензоле, а также исключительно высокая (для неорганического соединения) его растворимость в толуоле. Отмечалось, что при добавлении небольшого количества воды она еще увеличивается.

Перхлорат серебра хорошо растворим также в глицерине, уксусной кислоте, нитробензоле и хлорбензоле. Раствор его в нитрометане обладает хорошей электропроводностью. В разбавленном (0,0002 *М*) бензольном растворе перхлорат серебра мономерен и обнаруживает дипольный момент 10,7, но по мере повышения концентрации этот момент уменьшается (до 4,7 для 0,005 *М* раствора), что обусловлено, вероятно, частичной димеризацией $AgClO_4$. Следует отметить, что сочетания этой соли с большинством органических молекул способны взрываться (при нагревании или ударе).

90) По рентгеноструктурным данным монокристалл $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ слагается из цепей типа $\cdots Ag^+ \cdots C_6H_6 \cdots Ag^+ \cdots C_6H_6 \cdots$ и располагающихся в промежутках между ними ионов ClO_4^-. Расстояния от иона Ag^+ до ближайшей связи СС двух колец неодинаковы (2,50 и 2,63 Å). Интересно искажение бензольного кольца: d(СС) в ближайшей к Ag^+ связи равно 1,35 Å, тогда как в остальных — 1,43 Å; из $\angle$ССС два равны 116°, а остальные — 122°.

Еще большее искажение бензольного кольца наблюдается у комплекса $C_6H_6 \cdot CuAlCl_4$. Атом меди в его кристалле координирован тремя атомами хлора и одной связью СС (от атомов которой он находится на расстояниях 2,15 и 2,30 Å). Связь эта имеет длину 1,27 Å, а длины остальных (1,41—1,25—1,37—1,29—1,40) явно чередуются.

91) Подобно $AgClO_4$ хорошая растворимость в некоторых органических растворителях характерна для серебряных солей комплексных фторокислот — $AgBF_4$ и $AgЭF_6$ (где Э — P, As, Sb, Nb, Ta). Они растворимы в толуоле также гораздо лучше, чем в бензоле. Для большинства из них выделены кристаллосольваты, например, типа $AgЭF_6 \cdot 2C_6H_6$. То обстоятельство, что $AgBF_4$ умеренно растворим в циклогексене, но нерастворим в циклогексане, прямо указывает на наличие взаимодействия между Ag^+ и π-связью молекулы растворителя (ср. X § 2 доп. 26).

92) Желтоватый нитрит серебра может, по-видимому, существовать в двух формах: Ag—ONO и Ag—NO_2 (причем обычно получается их смесь). Так, при его взаимодействии с C_2H_5I образуются примерно одинаковые количества этилнитрита и нитроэтана (тогда как KNO_2 дает только этилнитрит). Термическое разложение нитрита серебра наступает уже выше 128 °С. В водном растворе соль эта умеренно диссоциирована ($K = 2 \cdot 10^{-2}$). На воздухе она медленно окисляется до нитрата.

93) Бесцветный $AgClO_3$ (т. пл. 230 °С) может быть получен, в частности, взаимодействием мелкораздробленного серебра с хлорноватой кислотой по схеме $6Ag + 6HClO_3 = AgCl + 5AgClO_3 + 3H_2O$. Кислотами (даже уксусной) $AgClO_3$ разлагается с образованием AgCl и выделением кислорода, тогда как $AgBrO_3$ по отношению к ним гораздо устойчивее, а $AgIO_3$ не разрушается даже горячей серной или

азотной кислотой. По всей вероятности, серебро в этих солях связано непосредственно с галоидом.

94) Белый сульфат серебра (т. пл. 660 °С) устойчив на воздухе и начинает разлагаться по схеме $Ag_2SO_4 = 2Ag + SO_2 + O_2$ лишь около 1000 °С. Растворимость его в серной кислоте значительно выше, чем в воде (вследствие образования более растворимого бисульфата — $AgHSO_4$). Напротив, в растворе K_2SO_4 она ниже, чем в воде, что указывает на малую тенденцию иона Ag^+ к комплексообразованию с ионами SO_4^{2-}. Для константы диссоциации иона $AgSO_4'$ дается значение 0,59.

95) Желтоватый карбонат серебра при нагревании выше 100 °С начинает разлагаться по схеме $Ag_2CO_3 + 20$ *ккал* $= Ag_2O + CO_2$ (энергия активации распада составляет 23 *ккал/моль*, а давление CO_2 в 1 *атм* достигается при 218 °С). Интересно строение гораздо лучше растворимой смешанной соли $KAgCO_3$: кристаллы ее слагаются из ионов K^+ и цепей, образованных ионами $AgCO_3^-$.

96) Из других солей серебра производные типа AgOГ известны лишь в растворах и более или менее быстро ($I > Br > Cl$) распадаются по схеме $3AgOГ = 2AgГ + AgГO_3$. Желтый $AgClO_2$ и бесцветный AgN_3 (т. пл. 252 °С) взрывчаты. Для электролитической диссоциации CH_3COOAg дается значение $K = 0{,}18$, а для ионов $AgSO_3'$ и AgS_2O_3' соответственно $4 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-9}$. Как Ag_2SO_3, так и $Ag_2S_2O_3$ бесцветны и малорастворимы в воде.

97) Ввиду довольно высокой стоимости серебра соединения его после использования обычно собирают в специальных банках. Для регенерации Ag из таких остатков их кипятят с гранулированным цинком в присутствии HCl, что сопровождается осаждением порошкообразного серебра. Последнее отделяют от избытка Zn, обрабатывают при нагревании разбавленной HCl и затем промывают водой. При необходимости более тщательной очистки полученное серебро, после растворения в HNO_3, выделяют в виде AgCl. Хлористое серебро смешивают с разбавленным NaOH и добавляют формалин. При нагревании на водяной бане Ag быстро выделяется в виде рыхлого черного порошка, который отделяют от жидкости и последовательно промывают разбавленной H_2SO_4, водой, раствором NH_4OH и снова водой. Хлористое серебро может быть разложено также сплавлением с содой — реакция идет по уравнению: $4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4NaCl + 2CO_2 + O_2 + 4Ag$.

98) Из солей Cu^+ ближе всего к рассмотренным ранее галоидам, цианиду и роданиду стоит азид — CuN_3. Бледно-зеленые кристаллы этой соли почти нерастворимы в воде (растворимость $5 \cdot 10^{-9}$ *моль/л*), а под действием света она разлагается на элементы.

99) Сульфат одновалентной меди может быть получен при 200 °С по реакции $2Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$. Он представляет собой бесцветные кристаллы, устойчивые в сухом воздухе, но водой разлагаемые на $CuSO_4$ и Cu. Соль эта является сильным восстановителем (например, гидроксиламин количественно переводится ею в аммиак).

100) Сульфит одновалентной меди может быть получен действием тока SO_2 на кипящий концентрированный раствор $Cu(CH_3COO)_2$ в уксусной кислоте. Реакция идет по уравнению $3Cu(CH_3COO)_2 + 2SO_2 + 3H_2O = CuSO_4 + Cu_2SO_3 + 6CH_3COOH$ и сульфит осаждается в виде белого кристаллогидрата $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$. Имеется указание на возможность получения и красной октамерной формы этого вещества — $(Cu_2SO_3 \cdot H_2O)_8$. При нагревании на воздухе димедь-сульфит переходит в Cu_2O. Он малорастворим в воде, но с растворами сульфитов щелочных металлов образует растворимые комплексные сульфиты (устойчивые лишь при $pH = 7 \div 8$). Для констант нестойкости ионов $CuSO_3'$, $Cu(SO_3)_2'''$ и $Cu(SO_3)_3'''''$ даются значения $1 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-9}$ и $4 \cdot 10^{-16}$. Интересным производным иона $CuSO_3^-$ является красная соль $Cu(CuSO_3)_2 \cdot 2H_2O$, осаждающаяся при пропускании тока SO_2 в 10%-ный раствор $CuSO_4$.

101) Нейтральный тиосульфат Cu^+ не получен. Для ионов CuS_2O_3', $Cu(S_2O_3)_2'''$ и $Cu(S_2O_3)_3'''''$ даются значения констант нестойкости $5 \cdot 10^{-11}$, $6 \cdot 10^{-12}$ и $2 \cdot 10^{-14}$.

102) При действии NO_2 на полученную восстановлением мелко раздробленную медь при 25—30 °С образуется соединение состава Cu_2NO_2, которое следует, по-видимому, рассматривать как соль гидроазотистой кислоты (IX § 3 доп. 36). Это — коричневое вещество, устойчивое в сухом воздухе, но бурно разлагающееся водой с отщеплением NO.

103) Для Cu^+ довольно характерно комплексообразование с ацетонитрилом. Общим способом образования таких комплексов является действие порошка меди на раствор в CH_3CN соответствующей соли Cu^{2+}. Интересно, что их составы (и свойства) сильно зависят от природы аниона. Так, в случаях Cl^- и Br^- комплексы отвечают формуле $CH_3CN \cdot CuГ$ (и, по-видимому, являются неэлектролитами), а в случаях NO_3^-, ClO_4^- и BF_4^- — формуле $[Cu(NCCH_3)_4]X$ (и в ацетонитрильном растворе распадаются на однозарядные ионы). Наиболее устойчивый из них перхлорат плавится при 175 °С, а разлагается лишь при 205 °С (со взрывом). Водой все эти комплексы разлагаются.

104) Из производных Au^+, помимо рассмотренных выше, известны лишь немногие. Ближе всего к его галидам, цианиду и роданиду стоит а з и д — AuN_3 (теплота образования из элементов —67 *ккал/моль*). Эта бесцветная соль может быть получена по схеме: $AuCl_3 + 3NaN_3 = 3NaCl + AuN_3 + 3N_2$. Она растворима в воде и очень взрывчата (даже в растворе). Нейтральный тиосульфат одновалентного золота неизвестен, но по схеме $AuI + 2Na_2S_2O_3 = NaI + Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ может быть получен тиосульфатный комплекс, выделяющийся из раствора в форме бесцветного кристаллогидрата (с $2H_2O$). Обработкой порошка золота в ацетонитрильной среде перхлоратом серебра был получен кристаллический комплекс состава $[Au(NCCH_3)_2]ClO_4$. Интересен красный комплекс состава $Au_5[P(C_6H_5)_3]_4Cl$, распадающийся в растворе на два иона. Строение его катиона отвечает, вероятно, формуле $\{Au^I[Au^0P(C_6H_5)_3]_4\}^+$.

105) С у л ь ф и д ы Cu^+, Ag^+ и Au^+ в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы. Темно-серый Cu_2S (т. пл. 1130 °С) встречается в природе и является важной промышленной рудой меди. Он может быть синтезирован путем действия т о л ь к о д а в л е н и я (порядка тысяч атмосфер) на смесь тонких порошков Cu и S. Интересным свойством Cu_2S является резкое уменьшение электрического сопротивления с повышением давления: при 12 тыс. *ат* оно составляет всего 0,1% от величины в обычных условиях. Взаимодействие Cu_2S с раствором $AgNO_3$ протекает по уравнению: $Cu_2S + 4AgNO_3 = Ag_2S + 2Ag + 2Cu(NO_3)_2$.

106) Черный Ag_2S (т. пл. 825 °С) представляет собой особенно труднорастворимую соль и поэтому осаждается ионом S'' из растворов всех соединений серебра. Образование Ag_2S происходит также при действии H_2S (в присутствии влаги и кислорода воздуха) на металлическое серебро. Реакция по уравнению: $4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$ медленно идет уже в обычных условиях и вызывает постепенное потемнение серебряных предметов домашнего обихода.

В принципе взаимодействие между Ag и H_2S может происходить и с вытеснением водорода, так как из-за очень малой растворимости Ag_2S потенциал серебра снижается до —0,71 *в* (ср. VII § 5 доп. 15). Однако в отсутствие кислорода образование Ag_2S протекало бы несравненно медленнее. При контакте с алюминием в разбавленном растворе соды сульфид серебра легко восстанавливается до металла.

107) Коричнево-черный (во влажном состоянии — серый) сульфид одновалентного золота при нагревании до 240 °С разлагается на элементы. Он может быть получен действием H_2S на подкисленный раствор $K[Au(CN)_2]$. Так как протекающая по схеме $2[Au(CN)_2]' + S'' \rightleftarrows Au_2S + 4CN'$ реакция его образования обратима, необходимо сильное насыщение раствора сероводородом. На обратимости аналогичной реакции также для Ag_2S основан иногда применяемый метод извлечения серебра из его сернистых руд. Чтобы сместить ее равновесие влево, ионы S'' удаляют в этом случае путем окисления их (кислородом продуваемого сквозь раствор воздуха) до ионов S_2O_3'', SO_4'' и SCN'.

108) Сульфиды одновалентных Cu, Ag и Au частично растворимы в растворах сульфидов щелочных металлов вследствие образования тиосолей. Легче всего идет

растворенне в случае Au^+, для тносолей которого характерны тнпы M[AuS] и $M_3[AuS_2]$. Выделяющиеся прн подкнслеинн нх растворов свободные тнокнслоты неустойчивы и тотчас распадаются на Au_2S н H_2S. Для медн описаны н некоторые полнсульфидиые пронзводиые, а для серебра — тногалиды тнпа $Ag_3SГ$ (где Г — Br, I).

109) Селеннды и теллурнды общих формул $Э_2Se$ н $Э_2Te$ нзвестны для всех элементов подгруппы медн. Лучше другнх изученные пронзводные серебра могут быть получены, в частиостн, по схеме $4AgNO_3 + 3Э + 3H_2O = 2Ag_2Э + H_2ЭO_3 + 4HNO_3$ взаимодействнем селена нлн теллура (Э) с горячнм раствором азотнокислого серебра. Черный Ag_2Se (т. пл. 880° С) н сниевато-серый Ag_2Te (т. пл. 959 °С) устойчивы на воздухе н практнческн нерастворнмы в воде. Теллурид серебра является эндотермичиым соединненнем (теплота образованнн из элементов —7 *ккал/моль*).

110) Сульфиды, селеннды н теллурнды серебра растворнмы в крепкнх растворах $AgNO_3$. Растворимость увелнчивается с ростом нх концентрацнн и по риду S—Se—Te. Обусловлена оиа образованием комплексов состава $Ag_2Э \cdot nAgNO_3$, в которых комплексообразователем является атом Э. Былн выделены, в частности, $[SAg_3]NO_3$ н $[TeAg_8](NO_3)_6$. Рентгеноструктурное нсследованне крнсталлов первого нз этнх соедннеиий показало, что катноны слагаются в бесконечные цепн тнпа $\cdots SAg_3SAg_3\cdots$ с шестерной координацней серы, а анноны NO_3^- располагаются в пустотах между ннмн. Сухим путем былн получены также комплексы тнпа $[Ag_3S]Г$ (где Г—Br нлн I). Бромнд распадается (на Ag_2S и AgBr) прн 430 °С, а нодид устойчнв до 550 °С.

111) Прн нагреваинн до 50 °С водного раствора $CuSO_4$ с фосфорноватнстой кислотой (H_3PO_2) нз иего медленно выделяется светлый красно-корнчневый осадок, в котором соотношенне медн н водорода близко отвечает простейшей формуле CuH. Более чистый (н безводный) гидрид меди осаждается из пнрндино-тетрагидрофураиоэфнрной среды в результате реакцнн по схеме $4CuI + LiAlH_4 = LiAlI_4 + 4CuH$. Для теплоты образоваиня нз элемеитов дается значение —5 *ккал/моль*. В его крнсталлах $d(CuH) = 1{,}73$ н $d(CuCu) = 2{,}89$ Å (протнв 2,56 Å у металлической медн). Гидрнд меди устойчив на воздухе н по отношенню к разбавленным кислотам, но с концентрированной HCl взаимодействует по схеме: $CuH + HCl = H_2 + CuCl$. Нагревание (в сухом состоянии выше 60 °С, во влажном — выше 45 °С) вызывает распад CuH иа элементы. В пирндине он растворяется с кроваво-красным окрашнванием жидкостн.

112) Для иестойкнх молекул ЭН в газовой фазе былн найдены следующие значения ядерных расстояний (Å) н энергий дпссоцнацни (*ккал/моль*): 1,46 н 66 (Cu), 1,62 и 53 (Ag), 1,52 н 74 (Au). Интересно, что ядерное расстояние в AuH существенно меньше, чем в AgH, а энергня дпссоцнацни значнтельно больше. Обусловлено это, как и повышеиное сродство Au к электрону (доп. 2), по-вндпмому, лантаиндным сжатием.

113) Для Cu^+ н Ag^+ нзвестны некоторые малоустойчнвые **диойные гидриды** (в скобках даются температуры, выше которых они разлагаются): белые $CuBH_4$ (—12 °С) и $AgBH_4$ (—30 °С), желтые $CuAlH_4$ (—70 °С) и $AgAlH_4$ (—50 °С), оранжевый $AgGaH_4$ (—75 °С). Аналогичные производные золота ие получены. Устойчивость рассматрнваемых гидрндов может быть ниогда сильно повышена комплексообразованием. Напрнмер, $AgBH_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ плавнтси лишь при 133 °С.

114) С **азотом** элементы подгруппы медн иепосредственно ие соединяются. Темно-зеленый **нитрид** медн (Cu_3N) являетси эндотермичным соедниненнем (теплота образования из элементов —18 *ккал/моль*) и может быть получен нагреванием CuO до 270 °С в токе аммнака. Он устойчив на воздухе при обычных условиях, но разлагается разбавленными кислотамн. Нагревание выше 300 °С ведет к распаду Cu_3N иа элементы.

115) Аналогнчный по составу нитрнд серебра еще более эндотермнчен (теплота образования нз элементов —61 *ккал/моль*). Его корнчневые крнсталлы могут быть получены введеннем ацетона (нлн спирта) в аммначный раствор Ag_2O. Прн стоянии аммначных растворов солей серебра Ag_3N собирается иа дне сосуда в виде черного осадка, чрезвычайно взрывчатого даже во влажном состоянии. Вероятно, осадок этот содержит также **имид** серебра — Ag_2NH.

Белый (на свету чернеющий) осадок амида серебра может быть получен действием KNH_2 на раствор соли Ag^+ в жидком аммиаке. Как и черный имид, $AgNH_2$ очень взрывчат.

116) При действии аммиака на водную суспензию Au_2O образуется нитридное производное состава $Au_3N \cdot NH_3$, которое после промывания разбавленной кислотой переходит в $Au_3N \cdot aq$. В сухом состоянии оба соединения взрывчаты.

117) Фосфиды элементов подгруппы меди — Cu_3P, CuP_2, AgP_2, AgP_3 и Au_2P_3 — могут быть получены взаимодействием элементов. Лучше других изучен Cu_3P (теплота образования из элементов 36 *ккал/моль*). Это светло-серое вещество обладает металлической проводимостью, плавится лишь при 1022 °C (с разложением) и не растворяется в кислотах (не являющихся сильными окислителями). Металлическая проводимость характерна и для Au_2P_3, тогда как CuP_2 и AgP_2 являются полупроводниками (дырочного типа).

118) С углеродом медь и ее аналоги непосредственно не соединяются. Однако карбиды Cu^+, Ag^+ и Au^+ могут быть получены косвенным путем — действием ацетилена на аммиачные растворы солей Cu^+ и Ag^+ или на раствор тиосульфатного комплекса Au^+. Образующиеся карбиды (точнее, ацетилиды) — коричнево-красный Cu_2C_2, белый Ag_2C_2 и желтый Au_2C_2 — в воде практически нерастворимы и в сухом состоянии чрезвычайно взрывчаты. Известен также ацетилид двухвалентной меди — CuC_2. По ацетилидам меди и серебра имеется обзорная статья *.

119) Взаимодействием Ag_2C_2 с $KC{\equiv}CH$ в жидком аммиаке был получен комплексный ацетилид $K[Ag(CCH)_2]$. Он представляет собой бесцветные кристаллы, очень чувствительные к свету и влаге. Известен и близкий по свойствам бесцветный $K[Au(CCH)_2]$.

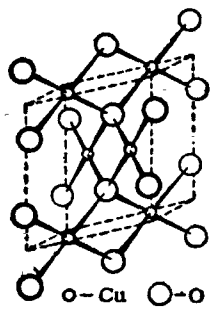


Рис. XIII-49. Схема координации в кристалле CuO.

120) Для золота получено циклопентадиенильное производное — C_2H_5Au. Оно представляет собой желтый порошок, неустойчивый уже при обычной температуре.

121) Нормальный потенциал для реакции по схеме $Cu^{++}e \rightleftarrows Cu^+$ равен +0,15 *в*. Фактически он сильно зависит от окружения. Так, пиридин смещает равновесие в сторону Cu^I и потенциал повышается до +0,30 *в*, а этилендиамин — в сторону Cu^{II} и потеницал снижается до —0,35 *в*. В первом случае Cu^{II} ведет себя как окислитель, а во втором — Cu^I как восстановитель. Из анионов некоторые (например, Br^-, I^-) стабилизируют Cu^I, тогда как другие (например, NO_3^-, SO_4^{2-}) стабилизируют Cu^{II}. Для радиуса Cu^{2+} дается значение 0,80 Å.

122) Теплота образования CuO из элементов равна 37 *ккал/моль*. В ее кристалле $d(CuO) = 1{,}95$ Å и каждый атом координирован четырьмя противоположными, причем координация Cu плоская, а O — тетраэдрическая (рис. XIII-49).

123) По отношению к нагреванию окись меди довольно устойчива: распад ее на Cu_2O и кислород начинается лишь около 800 °C (давление кислорода в 1 *ат* достигается при 1110 °C). Под повышенным давлением кислорода CuO плавится при 1335 °C, а в атмосфере водорода легко восстанавливается уже при 250 °C. Легко восстанавливается она до металла и при накаливании с углем.

124) При небольшом избытке кислорода (против формулы CuO) окись меди является полупроводником *p*-типа. Слагающийся из амальгамированного цинка, 20%-ного раствора NaOH и прессованной CuO элемент $Zn|NaOH|CuO$ работает по схеме $Zn + CuO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + Cu$ и развивает электродвижущую силу в 1,15 *в* (при малом внутреннем сопротивлении). Паста из порошка окиси меди и фосфорной кислоты может служить хорошим быстро твердеющим цементом для связывания друг с другом металлических или стеклянных деталей.

125) В процессе нейтрализации кислых растворов солей, $Cu(OH)_2$ осаждается около pH = 5. Осаждением раствора $CuSO_4$ щелочью в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ может

* Сладков А. М., Ухин Л. Ю., Успехи химии, 1968, № 10, 1750.

быть получена кристаллическая гидроокись меди (ПР $= 2 \cdot 10^{-19}$). Такая ее форма начинает отщеплять воду лишь около 150 °С. Электролитическая диссоциации иона $CuOH^+$ характеризуется значением $K = 3 \cdot 10^{-7}$.

126) В избытке концентрированного раствора сильной щелочи гидроокись меди растворима вследствие образования синих к у п р и т о в ($NaHCuO_2$, Na_2CuO_2 и т. п.). Однако последние весьма неустойчивы и при разбавлении раствора разлагаются с выделением $Cu(OH)_2$. Это показывает, что кислотные свойства гидроокиси меди выражены очень слабо (по приблизительной оценке $K_1 = 10^{-10}$ и $K_2 = 10^{-13}$).

В твердом состоянии из купритов получены лишь производные некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. Судя по числу молекул кристаллизационной воды, они имеют комплексную структуру. Например, синему куприту натрия отвечает формула $Na_2[Cu(OH)_4]$, а светло-синему куприту бария — $Ba_2[Cu(OH)_6]$. Такая трактовка косвенно подтверждается трудностью обезвоживания рассматриваемых соединений. Так, первая из приведенных солей отщепляет воду лишь выше 180 °С, вторая — лишь выше 250 °С.

127) При действии спиртового раствора KOH и H_2O_2 на охлажденный до —50 °С спиртовой раствор $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ образуется коричнево-черный осадок, в котором мольное соотношение меди, активного кислорода и воды равно 1 : 1 : 1. Является ли это соединение п е р е к и с н ы м производным меди [$CuO_2 \cdot H_2O$ либо $Cu(OH)OOH$] или представляет собой продукт присоединения H_2O_2 к окиси меди ($CuO \cdot H_2O_2$), пока не ясно. Были описаны подобные же продукты, образующиеся при взаимодействии основного карбоната меди с эфирным раствором H_2O_2 или в системе $Cu(OH)_2$—H_2O_2—H_2O при низких температурах, но структура их тоже не ясна. Перекисные производные серебра и золота неизвестны.

128) Ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ представляет собой квадрат с $d(CuN) = 2{,}05$ Å. Его константа нестойкости равна $1 \cdot 10^{-13}$. Помимо различных солей этого комплексного катиона, в виде кристаллогидрата $[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \cdot 3H_2O$ было выделено и основание. При нагревании его солей до 150—250 °С отщепляется часть аммиака и образуются соответствующие соли катиона $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$. Последний линеен, и для $d(CuN)$ даются значения 2,03 Å (в $[Cu(NH_3)_2]Br_2$) или 1,98 Å (в $[Cu(NH_3)_2](N_3)_2$). Вместе с тем при высоких концентрациях NH_4OH было установлено образование в растворах ионов $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$. Некоторые из таких комплексов, например $[Cu(NH_3)_5]SO_4$ и $[Cu(NH_3)_6]\Gamma_2$ (где Γ — Cl, Br, I), получены в твердом состоянии. Вследствие образования аммиачных комплексов металлическая медь при доступе воздуха постепенно растворяется в NH_4OH. Посинение растворов солей меди от добавления аммиака было известно уже Либавию (I § 1).

129) Комплексы Cu^{2+} образуются и со многими другими (преимущественно S- или N-содержащими) молекулами. Например, константа нестойкости иона $[Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$ равна $3 \cdot 10^{-21}$, т. е. комплекс этот еще устойчивее аммиачного.

130) Для теплот образования *галидов* $Cu\Gamma_2$ из простых веществ даются значения 128 (F), 41 (Cl), 32 (Br) и 2 (I) *ккал/моль*. В кристаллах белой CuF_2 (т. пл. 770 °С) атомы меди имеют шестерную, но неравноценную координацию (4F на расстояниях 1,93 Å и 2F на расстояниях 2,27 Å). Безводная $CuCl_2$ (т. пл. 436 °С) окрашена в желтый, а $CuBr_2$ — в черный цвет. Последняя соль легко диссоцинрует по схеме $2CuBr_2 = 2CuBr + Br_2$ (давление диссоциации в 1 *атм* достигается уже при 290 °С). Иодная медь (CuI_2) не получена. Взаимодействие Cu^{2+} и I' сопровождается образованием и о д и с т о й меди (CuI) с одновременным выделением свободного иода по схеме $2Cu^{2+} + 4I' = 2CuI + I_2$. Реакция эта иногда используется для количественного определения меди.

131) Растворимость галидов $Cu\Gamma_2$ в воде составляет приблизительно 45 (F), 75 (Cl) и 120 (Br) *г/л*. Для констант диссоциации ионов $Cu\Gamma^+$ даются значения 0,14 (F, $\mu = 1$), 0,2 (Cl, $\mu = 2$) и 0,3 (Br, $\mu = 2$). Из растворов выделяются кристаллогидраты — синий $CuF_2 \cdot 2H_2O$, зеленый (в присутствии сорбированной воды голубой) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и коричневато-зеленый $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ (или $4H_2O$). В кристаллах $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ атом меди координирован по углам квадрата четырьмя атомами хлора [$d(CuCl) =$

= 2,26 Å] и двумя молекулами воды [d(CuO) = 2,01 Å], так что в общем образуется бесконечная цепь с октаэдрической координацией меди (рис. XIII-50). Обе молекулы воды отщепляются при 132 °С.

132) При растворении $CuCl_2$ в очень небольшом количестве воды получается темно-коричневый раствор, разбавление которого сопровождается изменением цвета сначала на зеленый и, наконец, на голубой. Хлорная медь растворима не только в воде, но и в ряде органических растворителей, как то видно из приводимых данных (миллимолей $CuCl_2$ на моль растворителя при обычных условиях):

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$н$-C_3H_7OH	$н$-C_4H_9OH	CH_3COCH_3	$O(C_2H_5)_2$
103	135	185	190	98	12	0,5

133) С соответствующими галоидоводородными кислотами и их щелочными солями галогениды Cu^{2+} образуют комплексные соединения, чаще всего типов $M[CuГ_3]$ и $M_2[CuГ_4]$. Многие из них в твердом состоянии содержат также кристаллизационную воду. Окраска их различна, например:

$KCuF_3$	$KCuCl_3$	$KCuBr_3$	$LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$	Cs_2CuCl_4	Cs_2CuBr_4	$Cs_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$
бесцветный	красный	черный	красный	желтый	черный	сине-зеленый

Обращает на себя внимание очень малая растворимость в воде бледно-синего комплекса $(NH_4)_2CuF_4 \cdot 2H_2O$.

134) Кристаллы $KCuCl_3$ слагаются из ионов K^+ и димерных анионов $Cu_2Cl_6^{2-}$, сочетающихся друг с другом таким образом, что координация меди дополняется до октаэдра. В желтых кристаллах $(NH_4)_2CuCl_4$ анионы $CuCl_4^{2-}$ имеют структуру несколько искаженного квадрата [2d(CuCl) по 2,30 и 2 по 2,33 Å], дополняемую до октаэдра двумя более удаленными атомами хлора соседних анионов [d(CuCl) = 2,79 Å]. Интересно, что в имеющем подобную же структуру K_2CuF_4 расстояние до двух «чужих» фторов [d(CuF) = 1,95 Å] меньше, чем до четырех «собственных» [d(CuF) = 2,08 Å].

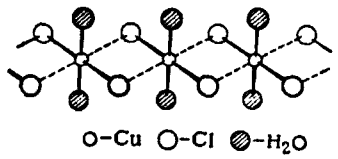


Рис. XIII-50. Схема координации в кристалле $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

135) При взаимодействии галидов $CuГ_2$ с NO в C_2H_5OH и некоторых других неводных средах образуются комплексы $CuГ_2 \cdot NO$. Индивидуально были выделены черные $CuCl_2 \cdot NO$ и $CuBr_2 \cdot NO$. В спиртовых растворах они диссоциируют по схеме: $CuГ_2 \cdot NO \rightleftarrows NO^+ + CuГ_2^-$. Интересен ход констант диссоциации $CuCl_2 \cdot NO$ по ряду спиртов:

CH_3OH	C_2H_5OH	$н$-C_3H_7OH	$н$-C_4H_9OH	$н$-$C_5H_{11}OH$	$трет$-C_4H_9OH
$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Подобным же образом изменяются константы диссоциации $CuBr_2 \cdot NO$. В ацетоновой среде был получен и малоустойчивый $CuI_2 \cdot NO$ (а также аналогичные производные цианида и роданида меди).

136) Подобно иодиду неустойчивы желтый цианид $[Cu(CN)_2]$ и черный роданид $[Cu(SCN)_2]$ двухвалентной меди. Обе соли осаждаются при взаимодействии ионов CN' или SCN' с ионами Cu^{++}. Уже при обычной температуре они постепенно (медленнее, чем CuI_2) разлагаются с образованием соответствующих производных одновалентной меди. Протекающим при нагревании быстро и нацело распадом $Cu(CN)_2$ по схеме $2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$ пользуются иногда для получения циана (практически это осуществляется постепенным добавлением концентрированного раствора KCN к кипящему раствору $CuSO_4$).

137) В противоположность самой циановой меди некоторые ее комплексные производные устойчивы. Так, при действии на соли Cu^{2+} избытка KCN образуется соль состава $K_2[Cu(CN)_4]$, которая может быть выделена в виде бесцветных легкорастворимых в воде кристаллов. При большом избытке ионов CN' образуются, по-видимому,

комплексные цианиды с более высоким координационным числом меди, имеющие фиолетовую окраску. Интересным производным одновременно одно- и двухвалентной меди является $[Cu(NH_3)_2]_2[Cu(CN)_4]$. Вещество это представляет собой зеленые кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе и почти нерастворимые в воде. Комплекс состава $Cu_2[Cu(CN)_4]\cdot 5H_2O$ образуется при распаде $Cu(CN)_2$ в обычных условиях. Для константы диссоциации иона $CuSCN^\cdot$ дается значение $2\cdot 10^{-2}$. Комплексы родановой меди не получены, но в ацетоновом растворе они, по-видимому, образуются.

138) Малорастворимый в воде (0,08 *г/л*) коричневый а з и д $Cu(N_3)_2$ может быть получен обменным разложением $Cu(NO_3)_2$ с NaN_3. Он очень взрывчат (и детонирует в 6 раз сильнее азида свинца). Желтый ион CuN_3^+ малоустойчив. При избытке растворимого азида могут образовываться комплексные ионы $Cu(N_3)_3'$, $Cu(N_3)_4''$ и даже $Cu(N_3)_6''''$, легко разлагаемые водой с осаждением $Cu(N_3)_2$.

139) Н и т р а т двухвалентной меди интересен прежде всего своей летучестью. Металлическая медь реагирует со смесью N_2O_4 и этилацетата, образуя кристаллический комплекс состава $Cu(NO_3)_2\cdot N_2O_4$, который легко отщепляет N_2O_4 (давление диссоциации равно 1 *атм* уже при 85 °С). Остающийся нитрат меди под сильно уменьшенным давлением при 150—200 °С возгоняется и конденсируется на холодной поверхности в виде сине-зеленых кристаллов (т. пл. 226 °С). Давление пара $Cu(NO_3)_2$ равно 1 *мм рт. ст.* при 160 °С, а теплота сублимации составляет 16 *ккал/моль*. В парах $Cu(NO_3)_2$ мономерен, причем молекула имеет плоскую структуру с атомом меди, координированным четырьмя атомами кислорода, по два от каждой нитратной группы [$d(CuO) = 2{,}00$ Å, $\angle OCuO = 70°$, $\angle ONO = 120°$, $d(CuN) = 2{,}30$ Å].

140) Растворимость $Cu(NO_3)_2$ в воде весьма велика (рис. XIII-33). Из раствора ниже 26 °С выделяется синий гексагидрат, выше этой температуры — тоже синий тригидрат (т. пл. 115 °С). Растворением последнего в горячей концентрированной HNO_3 и последующим охлаждением жидкости может быть получена почти бесцветная безводная соль. Она хорошо растворима в ряде полярных органических жидкостей, а при нагревании разлагается на CuO, NO_2 и O_2 (чем иногда пользуются для получения CuO).

141) Близкий по свойствам к нитрату безводный п е р х л о р а т меди может быть получен взаимодействием CuO и $NOClO_4$ при 200 °С в вакууме. Он представляет собой желтовато-зеленые кристаллы, термически устойчивые до 130 °С, летучие в вакууме и хорошо растворимые не только в воде, но и в ряде полярных органических жидкостей. Из водных растворов выделяется голубой кристаллогидрат $Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$. Известен и почти нерастворимый в воде п е р и о д а т меди состава Cu_2HIO_6.

142) Из солей кислот HIO_3 хлорат и бромат двухвалентной меди выделяются в виде гексагидратов, очень хорошо растворимых в воде, а иодат малорастворим (1,3 *г/л*). Выделяется он в виде моногидрата, который теряет свою кристаллизационную воду около 240 °С. Безводная соль распадается на CuO, I_2 и O_2 лишь около 290 °С, тогда как хлорат медленно разлагается уже при обычных температурах и быстро при 100 °С.

143) Простой н и т р и т двухвалентной меди не получен, но некоторые его комплексные производные известны. Наиболее интересен из них черно-зеленый $K_3[Cu(NO_2)_5]$ (т. пл. 163 °С), для которого установлено наличие связей Cu—N при координационном числе меди, равном пяти. В комплексе $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ длина такой связи Cu—N составляет 2,03 Å.

144) При взаимодействии $Cu^{\cdot\cdot}$ и CO_3'' осаждаются труднорастворимые о с н о в н ы е к а р б о н а т ы, встречающиеся в природе в виде очень красивых минералов — зеленого м а л а х и т а $[CuCO_3\cdot Cu(OH)_2]$ и синего а з у р и т а $[2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2]$. Обработкой основных карбонатов двуокисью углерода под давлением 450 *ат* при 180 °С был получен нормальный карбонат меди — $CuCO_3$. Известны также некоторые комплексные карбонаты, например голубой $K_2[Cu(CO_3)_2]\cdot 3H_2O$. Благодаря их образованию осадок основных карбонатов Cu^{2+} растворяется в большом избытке углекислой щелочи.

145) Сульфат двухвалентной Cu служит обычным исходным продуктом для получения остальных ее соединений. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос) непосредственно применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства, изготовления минеральных красок, в медицине и т. д. Сообщалось также, что добавка его в корм свиней способствует увеличению привеса. Технически медный купорос получают обработкой отходов металлической меди серной кислотой при доступе воздуха.

В сухом воздухе медный купорос частично выветривается и переходит в кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (ср. XI § 3), нагревание которого ведет к дальнейшему отщеплению воды, причем сначала образуется $CuSO_4 \cdot H_2O$, а затем (выше 258 °C) безводная сернокислая медь. Ее термическое разложение становится заметным выше 650 °C. Она бесцветна, но на воздухе притягивает влагу и синеет вследствие образования кристаллогидратов.

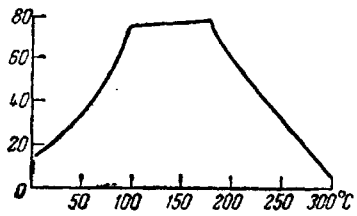


Рис. XIII-51. Растворимость $CuSO_4$ (г/100 г H_2O).

Растворимость $CuSO_4$ в воде по мере повышения температуры проходит через плоский максимум (рис. XIII-51). В растворе эта соль умеренно диссоциирована ($K = 5 \cdot 10^{-3}$) и заметно гидролизована (в 0,1 *М* растворе при 15 °C степень гидролиза равна 0,05% и pH = 4,2). С сульфатами щелочных металлов и аммония $CuSO_4$ образует комплексные соли, большей частью отвечающие составу $M_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$.

146) Сине-зеленый ацетат двухвалентной меди — $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ — в твердом состоянии димерен. Как видно из рис. XIII-52, каждый атом меди координирован четырьмя атомами кислорода двух ацетатных групп [d(CuO) = 1,97 Å], одной молекулой воды [d(CuO) = 2,20 Å] и другим атомом меди [d(CuCu) = 2,65 Å]. Нагреванием кристаллогидрата при 100° C в вакууме может быть получен зеленый безводный ацетат. Соль эта растворима не только в воде (25 *г/л* при обычных условиях), но и в ряде органических жидкостей. Электролитическая диссоциация $Cu(CH_3COO)_2$ характеризуется значениями $K_1 = 0{,}12$ и $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$. Комплексные ионы $[Cu(CH_3COO)_3]'$ и $[Cu(CH_3COO)_4]''$ малоустойчивы.

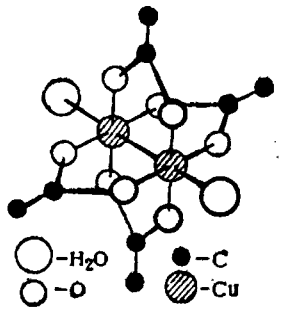


Рис. XIII-52. Димерная структура ацетата меди.

147) Бледно-голубой оксалат меди образует почти нерастворимый в воде моногидрат — $CuC_2O_4 \cdot H_2O$. При нагревании в атмосфере азота он разлагается до металла. Известны и многочисленные комплексные оксалаты меди, главным образом типа $M_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$.

148) Черный сульфид двухвалентной меди (CuS) тотчас образуется при взаимодействии ионов Cu^{++} и S'' в слабокислой среде. Для его произведения растворимости дается значение $ПР = 8 \cdot 10^{-36}$. В воде и разбавленных кислотах сульфид этот практически нерастворим. Он слегка растворяется в $(NH_4)_2S$ и заметно растворим в растворах полисульфидов щелочных металлов и многосернистом аммонии. Во влажном состоянии CuS постепенно окисляется на воздухе с образованием медного купороса.

149) Полученный сухим путем (теплота образования из элементов 12 *ккал/моль*) сульфид меди довольно хорошо проводит электрический ток (а ниже 1,66 °K становится сверхпроводником). Рентгеноструктурное исследование его кристаллов выявило их совершенно особую и сложную структуру: одна треть атомов меди находится в центрах треугольников из атомов серы [d(CuS) = 2,19 Å], а две трети — в центрах тетраэдров [d(CuS) = 2,32 Å]; кроме того, две трети атомов серы представлены группировками S_2 (VIII § 1 доп. 35), подобными имеющимся в пирите. В связи с этим строение кристалла CuS можно было бы уточненно выразить формулой $Cu^{I}_4Cu^{II}_2(S_2)_2S_2$. Около 400 °C наступает заметное разложение сульфида по схеме $2CuS = Cu_2S + S$ (давление диссоциации при 450 °C равно 80 *мм рт. ст.*). Известны также полисульфидные производные меди Cu_2S_n (где $n = 3 \div 6$) и ее селенид CuSe (теплота обра-

зования из элементов 10 *ккал/моль*). Взаимодействием $CuSO_4$ с насыщенным серой раствором полисульфида могут быть получены довольно устойчивые красные кристаллы тиосолей типа $MCuS_4$ (где M — NH_4, K, Rb, Cs). Наименее растворима из них соль цезия.

150) В отличие от меди для *серебра* двухвалентное состояние малохарактерно. Черный окисел состава AgO образуется под действием на серебро озона ($Ag + O_3 = AgO + O_2$), но может быть удобнее получен по реакции $2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 4KOH = 2AgO\downarrow + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$. Теплота образования AgO из элементов оценивается в 3 *ккал/моль*. Структурное исследование его кристалла показало, что половина атомов серебра связана с двумя атомами кислорода в линейные группы [$d(AgO) = 2{,}18$ Å], а другая половина располагается в несколько искаженных квадратах из четырех атомов кислорода [$d(AgO) = 2{,}01$ и $2{,}05$ Å]. Вероятной представляется поэтому формулировка данного окисла не как $Ag^{II}O$ или OAg—AgO, а как $Ag^{I}Ag^{III}O_2$. Косвенно это подтверждается протеканием следующей реакции: $2Ag_2O_2 + 6KOH + 4KIO_4 = 2K_5H_2[Ag(IO_6)_2] + Ag_2O + H_2O$.

151) Приблизительно до 100 °C Ag_2O_2 устойчив и в индивидуальном состоянии, и при кипячении с водой (в которой практически нерастворим). В разбавленной H_2SO_4 он растворяется с выделением кислорода, а в крепких кислотах дает коричневые (HNO_3), зеленовато-черные (H_2SO_4) или розовые (60%-ная $HClO_4$) растворы, содержащие, по-видимому, соответствующие соли двухвалентного серебра. Растворы эти характеризуются очень сильно выраженными окислительными свойствами и неустойчивы — медленно разлагаются с выделением кислорода и образованием солей Ag^{I}. Напротив, действием озона в кислой среде соли Ag^{I} могут быть окислены до солей Ag^{II}. Предполагается, что процесс протекает в две стадии по схемам $Ag^+ + O_3 \rightarrow AgO^+ + O_2$ (медленная реакция) и $AgO^+ + Ag^+ + 2H^+ \rightleftarrows 2Ag^{2+} + H_2O$ (быстрая реакция). Для окислительного потенциала по схеме $Ag^{II} + e \rightleftarrows Ag^{I}$ даются значения +1,92 *в* (в кислой среде) или +0,60 *в* (в щелочной среде).

152) Стабилизация солей Ag^{II} достигается комплексообразованием с некоторыми азотсодержащими органическими соединениями (пиридином, дипиридилом и др.). Типичным примером может служить производное пиридина — $[Ag(NC_5H_5)_4](NO_3)_2$. Соединение это (в котором атом Ag занимает центр квадрата из атомов N) представляет собой оранжево-красное кристаллическое вещество, устойчивое само по себе и в растворе, но характеризующееся сильно выраженными окислительными свойствами (двухвалентный марганец окисляется им до семивалентного). Примером комплекса Ag^{II} с координационным числом 6 может служить дипиридильное производное — $[Ag\,Dipy_3](ClO_4)_2$.

153) Из простых солей двухвалентного серебра хорошо изучено только AgF_2. Фторное серебро представляет собой коричнево-черное (в чистом состоянии бесцветное) вещество, плавящееся около 690 °C, которое может быть получено действием фтора на мелкораздробленное Ag (или AgCl). Теплота его образования из элементов равна 83 *ккал/моль*. Водой AgF_2 тотчас разлагается с образованием AgF, HF и кислорода (со значительным содержанием озона). Помимо окислительных оно обладает и сильными фторирующими свойствами (например, способно переводить CCl_4 в CF_4).

Известны производящиеся от AgF_2 коричневые комплексы $MAgF_3$ (где M — Cs, Rb, K). Получены комплексы и ряда двухвалентных металлов (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg) общего типа $M^{II}AgF_4$. Для плоского иона $[AgF_4]^{2-}$ дается $d(AgF) = 2{,}05$ Å.

154) Описаны также имеющие коричневые оттенки $Ag(VO_3)_2$, $AgCO_3$, $AgSiO_3$, $AgCrO_4$. Сплавлением Ag_2O_2 с безводной H_3PO_4 был получен бесцветный, хорошо растворимый в воде $Ag_3(PO_4)_2$. Для всех этих веществ известен пока только химический состав, поэтому действительное валентное состояние в них серебра неясно.

Напротив, имеющие голубые оттенки соли типа $Ag[ЭF_6]$ (где Э — Sn, Pb, Zr), судя по магнитным данным, действительно являются производными двухвалентного серебра. При хранении на воздухе они разлагаются.

155) Значительное место в химии двухвалентного серебра занимают соединения общего типа $Ag(Ag_3O_4)_2X$, где X — NO_3, ClO_4, F, HSO_4. Наиболее давно известно

первое из этих веществ, часто описываемое суммарной формулой Ag_7NO_{11}. Оно образуется на платиновом аноде в процессе электролиза раствора $AgNO_3$ (тогда как на катоде осаждается металлическое серебро). При низких плотностях тока Ag_7NO_{11} выделяется в виде почти правильных черных октаэдров с металлическим блеском. Соединение это может быть получено также взаимодействием AgO с разбавленной HNO_3. По данным рентгеноструктурного исследования, его следует формулировать как $Ag^I(Ag_2^{II}Ag_4^{III}O_8)NO_3$. При обработке горячей водой оно разлагается по схеме $Ag_7NO_{11} = AgNO_3 + 6AgO + O_2$.

156) Сильные окислительные свойства AgO были использованы для конструирования аккумуляторов типа $AgO|KOH|Zn$, работающих по схеме $AgO + Zn + 2KOH + H_2O \rightleftarrows Ag + K_2[Zn(OH)_4]$. Электролитом служит очень небольшое количество крепкого раствора KOH (с плотностью 1,40 *г/см*^{3}). Такой аккумулятор отличается плотной сборкой и может быть использован при температурах от —50 до +80 °C. Его рабочее напряжение составляет около 1,5 *в* и весьма постоянно во времени. При равной емкости он в 3 раза меньше и в 5 раз легче свинцового.

157) По литературным данным, при нагревании порошка *золота* до 140 °C в токе сухого хлора образуется темно-красное соединение, отвечающее эмпирической формуле $AuCl_2$. Описано также несколько других производных Au (темно-зеленый AuO, красный $AuSO_4$ и т. д.), формально отвечающих двухвалентному золоту. В действительности все они являются, по-видимому, комплексными соединениями, содержащими в своем составе одновременно одно- и трехвалентное золото: $Au^I[Au^{III}Cl_4]$, $Au^I[Au^{III}O_2]$ и т. д. С другой стороны, отмечалась неудача попыток получения $AuCl_2$ и было показано, что в системе $AuCl — AuCl_3$ этому составу отвечает не химическое соединение, а эвтектика (около 250 °C). Таким образом, вопрос о реальности существования рассматриваемых производных пока неясен.

158) Для теплоты образования Au_2O_3 из элементов дается значение 1 *ккал/моль*. Произведение растворимости $Au(OH)_3$ оценивается в $1 \cdot 10^{-46}$. Для константы кислотной диссоциации этой гидроокиси косвенным путем (по растворимости в щелочах) были найдены следующие значения: $K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-16}$. При выдерживании над фосфорным ангидридом $Au(OH)_3$ переходит в AuO(OH).

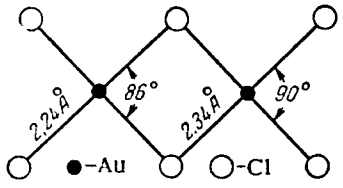


Рис. XIII-53. Строение молекулы Au_2Cl_6.

159) Аураты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, щелочноземельных (а также Mg^{2+} и Tl^+) — умеренно, а большинства остальных — очень мало. При подкислении растворов $Na[Au(OH)_4]$ осаждение $Au(OH)_3$ начинается около pH = 7. Производящиеся от $HAuO_2$ аураты могут быть получены сухим путем, например сплавлением золота с селитрой: $Au + NaNO_3 = NaAuO_2 + NO$. Производные Au^{III} и многих анионов (NO_3^-, SO_4^{2-} и др.) известны только в виде комплексных соединений. Растворы последних обычно содержат очень мало ионов Au^{3+}.

160) Теплоты образования $AuCl_3$ и $AuBr_3$ из элементов равны соответственно 28 и 13 *ккал/моль*. В действительности молекулы $AuCl_3$ (а также темно-коричневого $AuBr_3$ и темно-зеленого AuI_3) димерны, т. е. отвечают формуле $Au_2Г_6$. По строению они подобны молекулам $Al_2Г_6$ (рис. XI-21), но все их атомы расположены в одной плоскости. Структурные параметры молекулы Au_2Cl_6 показаны на рис. XIII-53. Растворимость этой соли в воде очень велика (680 *г/л* при обычных условиях).

Для всех трех галидов характерен легко идущий при нагревании распад по схеме: $AuГ_3 = AuГ + Г_2$. В случае $AuCl_3$ он начинается около 150 °C, в случае $AuBr_3$ — около 100 °C, а почти нерастворимое в воде иодное золото неустойчиво уже при обычной температуре. Под избыточным давлением хлора $AuCl_3$ плавится при 288 °C.

161) С соответствующими галоидоводородными кислотами и их солями галогениды Au^{3+} легко образуют комплексные соединения. Примером могут служить галоаураты калия: желтый $K[AuCl_4]$, красный $K[AuBr_4]$ и черный $K[AuI_4]$. Ионы $[AuГ_4]^-$

плоские, причем d(AuCl) = 2,28 Å. Для силовых коистаит связей AuГ в иих даются зиачения 2,35 (Cl), 1,96 (Br) и 0,7 (I). Коистаита иестойкости иона $[AuCl_4]'$ равиа $5 \cdot 10^{-22}$. Существует предположение, что хлораурат серебра ($AgAuCl_4$) часто фигурировал в качестве «философского камия» алхимиков.

162) Координиационное число Au^{III} в галоидных комплексах может повышаться и до шести. Так, было показано, что содержащие $[AuBr_4]^-$ красно-коричиевые растворы в иитробензоле или нитрометане при иаличии избытка Br^- желтеют вследствие образоваиия ионов $[AuBr_6]^{3-}$. Известен также комплекс состава $Cs_2AgAuCl_6$, структура которого слагается из катиоиов Cs^+ и аиионов $[AgAuCl_6]_n^{2n-}$, в которых октаэдры $AuCl_6$ связаиы друг с другом атомами серебра по схеме ···Cl(AuCl$_4$)ClAgCl(AuCl$_4$)ClAg···.

163) С фтором золото взаимодействует лишь около 400 °C, причем выделить продукт реакции в чистом виде ие удается. Нагреваиием порошка золота с BrF_3 и последующей отгонкой избытка последиего в вакууме может быть получен ораижевый фторид трехвалеитного золота. Для теплоты его образования из элементов дается зиачеиие 83 *ккал/моль*. По кристаллической структуре ои представляет собой цепочечиый полимер, образованиый квадратами из атомов фтора. Виутри каждого такого квадрата иаходится атом золота, ближе связанный с двумя атомами фтора [d(AuF) = = 1,91 Å], чем с двумя другими [d(AuF) = 2,04 Å], которые являются мостиковыми.

164) Водой AuF_3 полиостью гидролизуется, а с BrF_3 дает двойиое соедииеиие состава $AuBrF_6$ (с вероятиой структурой $[BrF_2][AuF_4]$). При обмеином разложеиии последнего с $AgBrF_4$ (VII § 4 доп. 24) в трифторбромном растворе выделяется трудиорастворимый фтораурат серебра — $Ag[AuF_4]$. Аналогичиым путем были получены также более растворимые в BrF_3 производные натрия и калия. Водой эти светло-желтые фторауратьи легко разлагаются. Иои $[AuF_4]^-$ имеет структуру квадрата.

165) При действии KCN раствор $AuCl_3$ обесцвечивается вследствие образоваиия комплексиых иоиов $[Au(CN)_4]'$ (в щелочиых средах также иоиов $[Au(CN)_5]''$ и $[Au(CN)_6]'''$). Упариваиие раствора сопровождается выделеиием кристаллогидрата $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$. Нагреваиие его до 200 °C ведет к обезвоживанию, а при дальиейшем иагреваиии происходит отщеплеиие циаиа с образоваиием $K[Au(CN)_2]$. При действии иа последний комплекс галоидов образуются смешаииые галоидо-цианистые комплексы типа $K[Au(CN)_2Г_2]$.

166) Рентгеиоструктуриое исследование приведеииого выше кристаллогидрата показало, что аиион имеет обычную для производиых Au^{III} форму квадрата [с d(AuC) = = 1,97 Å], ио углы при атомах углерода равиы не 180° (как обычно для циаиидов), а 140°. Если эти результаты правильны, то такое отклоиеиие координиаты Au—C≡N от линейиости очень иитересно. Для силовых коистант связей даются зиачения κ(AuC) = 3,0 и κ(CN) = 17,4, а для коистаиты иестойкости иоиа $[Au(CN)_4]'$ — зиачеиие $1 \cdot 10^{-56}$.

167) Свободная золотосинеродистая кислота может быть получена в виде бесцветного кристаллогидрата $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ действием HCN иа раствор хлориого золота. Реакция эта иитересна как хороший пример полиого обращения за счет комплексообразования обычно наблюдаемого иаправления процессов: очень слабая сиильиая кислота выделяет в даином случае очень сильиую соляиую из ее соли. Подобио $H[AuCl_4]$, золотосинеродистая кислота хорошо растворима в воде, спирте и эфире. При ее прокаливании остается чистое золото.

168) Роданид трехвалеитиого золота выпадает в виде красиоватого осадка при действии избытка $AuCl_3$ на раствор KNCS. Для производящейся от него красиой комплексиой кислоты — $H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$ — известеи ряд солей, примером которых может служить ораижево-красиый $K[Au(SCN)_4]$. Коистанта иестойкости иоиа $[Au(SCN)_4]'$ равиа $1 \cdot 10^{-42}$.

169) Нитрат и сульфат трехвалеитного золота могут существовать только в коицеитрированиых растворах соответствующих кислот. При разбавлеиии водой происходит гидролиз с осаждеиием $Au(OH)_3$. Золото в подобиых растворах находится, по-видимому, в составе комплексиого аниоиа. Это отчасти доказывается тем, что при медлеиием упариваиии раствора $Au(OH)_3$ в коицеитрироваиной HNO_3 выделяется

желтый кристаллогидрат комплексной кислоты $H[Au(NO_3)_4]\cdot 3H_2O$. В присутствии соответствующих солей щелочных металлов могут быть получены также комплексные интрато- и сульфато-аураты, например желтые соли калия — $K[Au(NO_3)_4]$ и $K[Au(SO_4)_2]$. При большом избытке KNO_3 выделяется светло-желтая соль состава $K_2H[Au(NO_3)_6]$. В квадратном ионе $[Au(NO_3)_4]^-$ интрат-аионы монодентатен с $d(AuO) = 1{,}99$ Å.

170) В противоположность сульфату селеиат трехвалентного золота выделен. Его мелкие желтые кристаллы могут быть получены из раствора Au в нагретой выше 200 °C безводной селеновой кислоте. Реакция образования этого соединения идет по уравнению: $2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$.

171) Действием K_2SO_3 (в присутствии KOH) на $HAuCl_4$ может быть получен бесцветный сульфитный комплекс трехвалентного золота — $K_5[Au(SO_3)_4]\cdot 5H_2O$. Интересны известные для ряда катионов кислые соли комплексной кислоты $H_7[Au(IO_6)_2]$. Как правило, они малорастворимы в воде. Важнейшим исключением является $Na_6H[Au(IO_6)_2]\cdot 16H_2O$.

172) Действие H_2S на соединения трехвалентного золота в водной среде ведет на холоду к образованию коричнево-черного осадка Au_2S_2 (по схеме $8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + H_2SO_4 + 24HCl$), а при нагревании — к восстановлению Au^{III} до металла. Однако сульфид трехвалентного золота (Au_2S_3) может быть получен обработкой сероводородом раствора $AuCl_3$ в безводном эфире. Он представляет собой черный порошок, при нагревании выше 200 °C распадающийся на элементы.

173) Взаимодействие Au_2S_3 с раствором Na_2S сопровождается образованием растворимого тиоаурата: $Au_2S_3 + Na_2S \rightleftarrows 2NaAuS_2$. Последний был выделен в виде бесцветного кристаллогидрата $NaAuS_2\cdot 4H_2O$. Водой этот тиоаурат гидролизуется: $2NaAuS_2 + H_2O \rightleftarrows Au_2S_3\downarrow + NaSH + NaOH$. По-видимому, он имеет также тенденцию к распаду по схеме: $NaAuS_2 = NaAuS + S$. Был описан и желтый малорастворимый в воде полисульфид состава NH_4AuS_3.

174) При действии аммиака на соединения трехвалентного золота образуются грязно-желтые осадки переменного состава, в сухом состоянии крайне взрывчатые («гремучее» золото). В присутствии избытка NH_4Cl выпадает невзрывчатое амидное соединение — $(NH_2)_2AuCl$. Наконец, в присутствии избытка NH_4NO_3 образуется бесцветный комплексный катион $[Au(NH_3)_4]^{\cdots}$, для которого кроме азотнокислой известен и ряд других солей.

175) Производные трехвалентных серебра и меди изучены сравнительно мало. Для перехода $Ag^{III} + e \rightleftarrows Ag^{II}$ в щелочной среде дается значение потенциала $+0{,}74$ *в*. Промежуточное образование $Ag^{\cdots}$ по схеме $S_2O_8'' + Ag^{\cdot} = 2SO_4'' + Ag^{\cdots}$ является вероятной причиной каталитической активности $Ag^{\cdot}$ при окислениях различных веществ персульфатами (VIII § 1 доп. 113).

176) Окисел Ag_2O_3 в индивидуальном состоянии не выделен. Близкие к этому составу осадки образуются, в частности, при пропускании озона сквозь кислый раствор $AgNO_3$. Наиболее чистый Ag_2O_3 (все же содержавший примесь F^-) был получен анодным окислением серебра при электролизе крепкого раствора AgF. Этот препарат представлял собой серовато-стальные кристаллы, медленно отщеплявшие часть кислорода уже при обычных температурах. При взбалтывании его с большим количеством воды извлекались $Ag^{\cdot}$ и F', а дебаеграмма остатка содержала линии Ag_2O_3 и AgO.

177) Фторид трехвалентного серебра при непосредственном взаимодействии элементов не образуется, но фторированием смеси $MCl + AgCl$ при высоких температурах были получены желтые, очень чувствительные к влаге комплексные соли типа $MAgF_4$ (где M — K, Cs). Их взаимодействие с жидкой HF идет по уравнению $MAgF_4 + HF = M^+ + HF_2^- + AgF_3$ и сопровождается осаждением очень неустойчивого аргентотрифторида в виде красно-коричневого порошка. Известен также желтый $BaAgF_5$ (который при нагревании выше 200 °C в вакууме теряет часть фтора с образованием черного $BaAgF_4$, устойчивого до 450 °C). Сообщалось и о получении

$Cs_2K[AgF_6]$ (прямым фторированием смеси $2CsCl + KCl + AgNO_3$). Довольно характерны для Ag^{III} кислые соли его комплексов с ортоиодиой и ортотеллуровой кислотами, например коричневая $K_6H[Ag(IO_6)_2]\cdot 10H_2O$ и бледио-желтая $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2]\cdot 14H_2O$. По высшим окислительным состояниям серебра имеется обзорная статья *.

178) Окисел трехвалентной меди (Cu_2O_3) и отвечающая ему гидроокись не получены. Производящиеся от последней к у п р а т ы типа M^ICuO_2 или $M^{II}(CuO_2)_2$ известны для щелочных (Na—Cs) и щелочноземельных металлов. Общим способом их образования является обработка $Cu(OH)_2$ в сильно щелочной среде избытком гипохлорита или гипобромнта. Реакция идет, например, по уравнению: $2Cu(OH)_2 + Ba(OH)_2 + NaOCl = Ba(CuO_2)_2\downarrow + NaCl + 3H_2O$. Осадки купратов содержат кристаллизационную воду и имеют различные оттенки красного цвета. Наиболее устойчива из них соль бария, тогда как $NaCuO_2$ разлагается на 10% за 8 дней уже при обычных температурах. Полученные сухим путем (нагреванием до 400—600 °С смеси $CuO + M_2O_2$ в атмосфере кислорода) безводные купраты щелочных металлов имеют серо-черную или серо-синюю окраску.

179) Фторид трехвалентной меди неизвестен, но нагреванием смеси KCl с $CuCl_2$ в атмосфере фтора был получен бледно-зеленый комплекс $K_3[CuF_6]$. Водой он разлагается. Добавлением к раствору $CuCl_2$ щелочного раствора NaOCl, а затем подкисленного раствора $Na_2H_3IO_6$ или $Na_2H_4TeO_6$ были получены малорастворимые в воде $Na_7[Cu(IO_6)_2]\cdot 16H_2O$ и $Na_9[Cu(TeO_6)_2]\cdot 20H_2O$. Атом меди иона $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$ находится в центре квадрата из атомов кислорода [d(CuO) = 1,93 Å], образованного ребрами двух октаэдров $[IO_6]^{5-}$. Известен и ряд кислых солей аналогичных типов. Как правило, они имеют различные оттенки коричневого цвета.

180) Интересно, что как бы промежуточным между Ag^+ и ионами щелочных металлов (главным образом K^+ и Rb^+) является ион одновалентного т а л л и я. Действительно, по ряду свойств Tl^+ близко примыкает к Ag^+, а по ряду других — к ионам щелочных металлов. Так, подобно гидроокисям последних, TlOH хорошо растворим в воде и является сильным основанием. Его карбонат (Tl_2CO_3) также довольно хорошо растворим и по свойствам похож на соду. Тенденция к комплексообразованию с аммиаком в водном растворе у иона Tl^+ отсутствует. Многие его соли (Tl_2SO_4, $TlClO_4$ и т. д.) кристаллизуются изоморфно с соответствующими солями K^+ и Rb^+. Ряд других солей Tl^+, напротив, похож на соответствующий ряд солей Ag^+. Очень велико, например, сходство между галогенидами обоих элементов, их сульфидами и т. д.

§ 3. Поляризация ионов. Рассматривая в предыдущих разделах различные случаи взаимодействия ионов друг с другом, мы интересовались лишь о б щ и м и р е з у л ь т а т а м и (образованием тех или иных химических соединений, кристаллических решеток и т. д.) и не учитывали внутренние изменения с а м и х взаимодействующих частиц под действием электрических полей соседних ионов. Однако изменения эти не только имеют место, но и существенно сказываются на химическом поведении рассматриваемых частиц. Поэтому учет влияния на ионы электрического поля является дальнейшим шагом по пути более углубленного понимания фактического материала неорганической химии. [1–3]

В отношении общих закономерностей поляризации на ионы может быть перенесено все сказанное ранее о молекулах (III § 7). При этом ионы, обладающие постоянным диполем (например, OH^-, CN^-), ведут себя подобно полярным молекулам, а ионы, не имеющие постоянного диполя (подавляющее большинство, в частности все э л е м е н т а р н ы е ионы), — подобно неполярным.

Поляризация элементарного иона выражается в относительном смещении его ядра и электронов. Так как их внутренние слои связаны с ядром несравненно прочнее, чем внешняя электронная оболочка, этот

* М а к - М и л л а н Дж., Успехи химии, 1964, № 3, 334.

процесс можно несколько упрощенно представить себе таким образом, что под действием электрического поля смещению относительно ядра подвергается только последняя (рис. XIII-54). Подобная трактовка поляризации как деформации внешней электронной оболочки оказывается весьма удобной при рассмотрении многих свойств ионов.[4, 5]

По *деформируемости* элементарных ионов могут быть намечены следующие общие закономерности:

1. Деформируемость ионов с 18-электронной и незаконченной внешней оболочкой значительно больше, чем ионов типа инертного газа с тем же зарядом и близким радиусом.

2. При одинаковой структуре электронных оболочек (горизонтальные ряды периодической системы) деформируемость иона быстро уменьшается по мере понижения его отрицательного и повышения положительного заряда. Например, деформируется:

$$O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

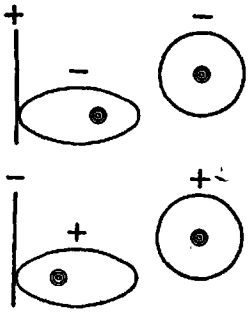


Рис. XIII-54. Схема деформации внешних электронных оболочек.

3. По мере увеличения числа электронных слоев в ионах аналогичной структуры (вертикальные ряды периодической системы) деформируемость их быстро возрастает. Например, деформируется:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$\text{и} \quad F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

4. Так как понижение положительного и повышение отрицательного заряда иона (п. 2), с одной стороны, и увеличение числа электронных слоев (п. 3) — с другой, сопровождается возрастанием радиуса, можно сказать, что деформируемость одинаково или аналогично построенных ионов быстро растет по мере увеличения их радиуса.

Из изложенного в общем следует, что наиболее легко деформируемы объемистые элементарные анионы (Br^-, I^-, S^{2-} и т. п.), а наиболее трудно деформируемы — маленькие катионы с электронной структурой типа инертного газа (Li^+, Be^{2+}, Al^{3+} и т. п.).[6–12] Трудно деформируемые ионы (а также молекулы и атомы) иногда называют «жесткими», легко деформируемые — «мягкими».

Если во внешнем поле ионы подвергаются большей или меньшей деформации, то, с другой стороны, каждый ион сам является источником электрического поля и оказывает *поляризующее действие* на соседние с ним частицы. Действие это весьма значительно, так как напряженность электрического поля около иона очень велика.[13]

Зависимость поляризующего действия отдельных элементарных ионов от их структуры может быть выражена в виде приводимых ниже общих положений.

1. Поляризующее действие иона быстро возрастает с увеличением его заряда.

2. Большое значение имеет структура внешней электронной оболочки. По этому признаку ионы грубо разбиваются на три класса, из которых каждый последующий при прочих равных условиях (заряд, радиус) оказывает более сильное поляризующее действие, чем предыдущий:

а) ионы с 8-электронным внешним слоем;

б) ионы с незаконченным внешним слоем, переходным от 8- к 18-электронному (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и т. п.); сюда, по-видимому, относятся также ноны гелийного типа (Li^+, Be^{2+} н т. п.) и с внешней электронной структурой 18 + 2 и 8 + 2 (Tl^+, Sn^{2+}, P^{3+} и т. п.);

в) ионы с 18-электронным внешним слоем (Zn^{2+}, Ag^+ и т. п.).

3. При сходной структуре внешней электронной оболочки и равном заряде поляризующее действие иона возрастает по мере уменьшения его радиуса. Это общее правило нуждается, однако, в некотором ограничении, которое непосредственно вытекает из излагаемого несколько ниже.[14—18]

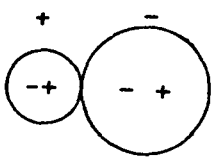


Рис. XIII-55. Схема взаимной деформации ионов.

Из сложных ионов приходится иметь дело почти исключительно с анионами. Вследствие больших эффективных радиусов (напрнмер, 2,19 Å у NO_3^-) поляризующее действие сложных анионов сравнительно мало. С другой стороны, деформируемость их в целом обычно также невелика. В приводимых ниже сопоставлениях некоторых одно- и двухвалентных анионов они расположены по возрастающей деформируемости:

$$.. ClO^{4-} ... F^- ... NO_3^- ... H_2O ... OH^- ... CN^- ... Cl^- ... Br^- ... I^- ...$$

$$... SO_4^{2-} ... H_2O ... CO_3^{2-} ... O^{2-} ... S^{2-} ...$$

Для сравнения в оба ряда включена также молекула воды.[19]

При взаимодействии двух противоположно заряженных ионов друг с другом каждый из них, вообще говоря, деформнруется другим (рис. XIII-55). Но поляризующее действие анионов почти всегда незначительно (малый заряд, большой радиус, 8-электронная внешняя оболочка). Сравнительно мала, как правило, и деформируемость катионов. Поэтому поляризующим действием аниона на катион можно в большинстве случаев пренебречь и рассматривать только действие катиона на анион.

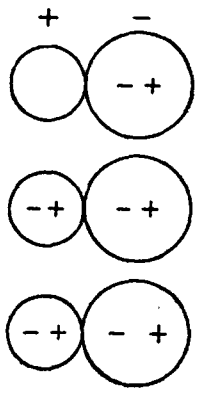


Рис. XIII-56. Схема дополнительного поляризационного эффекта.

Однако положение существенно меняется, если сильно поляризующий катион является одновременно и легко деформируемым. Так как индуцированный им в анионе сравнительно большой диполь (*А*, рис. XIII-56) значительно усиливает поляризующее действие аниона, последний начинает уже заметно деформировать катион (*Б*, рис. XIII-56). Но возникающий в катионе диполь усиливает его поляризующее действие на анион и т. д. В результате благодаря такому *дополнительному поляризационному эффекту* общая поляризация аниона оказывается значительно большей, чем она была бы при меньшей деформируемости катиона, а общая поляризация катиона значительно большей, чем она была бы при меньшей деформируемости аниона (*В*, рис. XIII-56). Оба иона, так сказать, черпают дополнительную поляризующую силу в своей собствеиной слабости.

Сочетание сильного поляризующего действия со сравнительно легкой собствеиной деформируемостью особенно характерно для малозарядных катионов с 18-электронными внешними слоями. Так как деформируемость их при переходе в одной и той же подгруппе пернодической системы сверху вниз (например, Zn^{2+} — Hg^{2+}) сильно увеличивается,

в том же направлении быстрее возрастает дополнительный поляризационный эффект. Поэтому суммарное поляризующее действие однотипных 18-электронных катионов по мере увеличения их радиуса (при переходе в подгруппе сверху вниз) может не только не ослабевать, но даже заметно усиливаться. Из только что изложенного следует, что подобное отклонение хода изменения поляризующего действия в подгруппе от нормального должно проявляться тем резче, чем больше деформируемость аниона, взаимодействующего с данным рядом 18-электронных катионов.[20]

Так как взаимная поляризация ведет к образованию диполей, увеличивающих силы стяжения между ионами, можно ожидать, что она должна сказаться на таких свойствах солей, которые от этих сил стяжения зависят. Действительно, оказывается, например, что до 10% всей выделяющейся при образовании солей из элементов энергии обязано своим происхождением взаимной поляризации ионов.[21, 22]

Особенно велика поляризационная составляющая теплот образования у некоторых водородных соединений, что обусловлено особыми свойствами иона H^+. Представляя собой имеющий ничтожно малые размеры «голый» протон, ион H^+ в противоположность всем остальным катионам действует на имеющий свободные электроны анион не снаружи, а проникает внутрь его электронной оболочки. Например, при радиусе Cl^- в 1,81 Å расстояние между ядрами водорода и хлора в молекуле HCl равно лишь 1,28 Å. Водородный ион проникает, следовательно, в глубь Cl^- приблизительно на треть его эффективного радиуса, и только на этом расстоянии общее притяжение H^+ электронами Cl^- оказывается компенсированным отталкивающим действием его ядра. Естественно, что подобное самопроизвольное внедрение H^+ в электронную оболочку аниона должно сопровождаться дополнительным (по сравнению с другими катионами) выделением энергии, что и сказывается на теплотах образования водородных соединений, сильно повышая их против тех величин, которых следовало бы ожидать без учета этого обстоятельства.

Помимо простого внедрения в анион, ион H^+ оказывает сильное поляризующее действие на его электронные оболочки, оттягивая на себя их электрический центр тяжести. Важным следствием совместного действия обоих этих факторов является резкое уменьшение полярности водородных соединений по сравнению с аналогичными производными других катионов. Относительное значение того и другого эффекта (внедрения и поляризации) может быть прослежено на примере HCl. Если бы оба они не имели места, длина диполя HCl должна была бы равняться расстоянию между центрами положительного и отрицательного ионов, т. е. сумме их радиусов. Так как радиус H^+ ничтожно мал, диполь HCl имел бы длину, равную радиусу Cl^- (1,81 Å). Вследствие внедрения она уменьшается до 1,28 Å. Но в действительности диполь HCl имеет еще значительно меньшую длину, а именно 0,22 Å. Это дальнейшее уменьшение полярности обусловлено, следовательно, поляризационным эффектом.[23, 24]

С другой стороны, внедрение H^+ в анион увеличивает общее число находящихся внутри его положительных зарядов и тем самым оказывает закрепляющее действие на внешнюю электронную оболочку. Важным следствием этого является уменьшение деформируемости элементарного аниона при внедрении в него иона H^+. Поэтому, например, деформируемость HCl меньше, чем Cl^-. Указанная закономерность сохраняется и при последовательном внедрении в анион нескольких ионов H^+. Так, деформируемость $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$.[25]

В противоположность рассматривавшемуся до сих пор *одностороннему* влиянию на ион внешнего поля, в кристаллических решетках солей имеет место одновременное поляризующее действие нескольких его непосредственных соседей. В результате такой *многосторонней* деформации внешняя электронная оболочка рассматриваемого иона испытывает некоторое *симметричное* искажение, схематически и в сильно преувеличенном виде показанное на рис. XIII-57.[26–28]

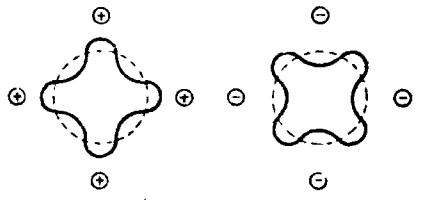


Рис. XIII-57. Схема многосторонней деформации иона.

Если бы поляризационные взаимодействия между ионами отсутствовали, *тип кристаллической решетки* ионного соединения должен был бы определяться только числом структурных единиц и отношением между их размерами (XII § 2). Однако поляризационные явления играют важную роль при образовании кристаллов и иногда сильно влияют на выбор кристаллизующимся веществом решетки того или иного типа.

Для выяснения общего характера этого влияния рассмотрим схемы, приведенные на рис. XIII-58. При неподвижном закреплении ионов кристалла любой из них, в результате многостороннего поляризующего действия соседних ионов, должен в каждый данный момент испытывать строго симметричную деформацию внешней электронной оболочки. Индуцируемые в нем соседними ионами диполи при этом полностью компенсируют друг друга и, следовательно, ион в *целом* характеризуется отсутствием диполя (*А*, рис. XIII-58). Но на самом деле ион совершает

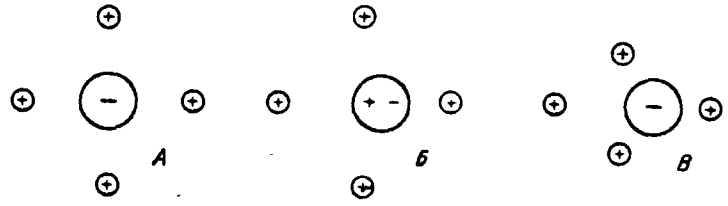


Рис. XIII-58. Схема влияния поляризации иона на тип кристаллической структуры.

в кристалле непрерывные колебательные движения. Очевидно, что подобные колебания иона связаны с временным изменением расстояния между ним и отдельными его соседями, что тотчас должно сказаться на возникновении в ионе результирующего диполя (*Б*, рис. XIII-58). Если поляризующее действие ионов, соседних с данным, невелико и собственная его деформируемость мала, такой результирующий диполь будет мал. Обусловленное его возникновением дополнительное притяжение рассматриваемого иона к ближайшему соседу противоположного знака не сможет нарушить закономерного характера колебательного движения иона и последний вернется в первоначальное положение (*А*). Взятая за исходную структура кристаллической решетки при этом не изменится.

Иначе будет обстоять дело, если поляризующее действие соседей данного иона и его собственная деформируемость велики. Возникающий в этом случае значительный результирующий диполь настолько усиливает притяжение рассматриваемого иона к его ближайшему соседу, что закономерный характер колебательного движения нарушается.

Происходит дальнейшее сближение обоих ионов, необходимо сопровождающееся перестройкой всей взятой за исходную кристаллической структуры. В результате такой перестройки (*В*, рис. XIII-58) рассматриваемый ион вновь оказывается симметрично окруженным ионами противоположного знака, но уже меньшим их числом и на более близком расстоянии.

Из изложенного вытекает, что по мере усиления поляризационного взаимодействия ионов должно иметь место уменьшение расстояния между ними и при достижении известной его критической величины — скачкообразное изменение типа кристаллической структуры, сопровождающееся уменьшением характерного для нее координационного числа. В частности, у бинарных соединений усиление взаимной поляризации ионов должно благоприятствовать переходу структур по ряду: тип CsCl → тип NaCl → тип ZnS → молекулярные решетки.

Действительно, например, для галоидных солей серебра имеем следующие данные:

	AgCl	AgBr	AgI
d решетки, Å			
как сумма раднусов нонов	2,94	3,09	3,33
по данным опыта	2,77	2,88	2,99
Сближение ионов в результате деформации, Å	0,17	0,21	0,34

Резко возрастающее сближение ионов при переходе от AgBr к AgI обусловлено изменением структуры: в противоположность кристаллизующимся по типу NaCl остальным галогенидам Ag^+, иодистое серебро имеет решетку типа ZnS (хотя отношение R_K/R_A для него само по себе вполне допускало бы кристаллизацию AgI по типу поваренной соли). Изменение структуры обусловлено здесь, следовательно, возрастанием по ряду Cl^-—Br^-—I^- — деформируемости анионов.

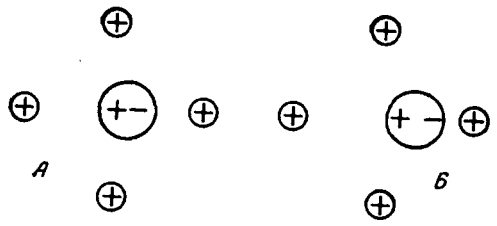


Рис. XIII-59. Схема влияния температуры на поляризацию в кристаллической решетке.

Хороший пример обратного случая — зависимости структуры от поляризующего действия катиона — дает сопоставление окислов Mg^{2+} и Zn^{2+}. Имеющая отношение $R_K/R_A = 0{,}59$ окись магния кристаллизуется по типу NaCl, тогда как имеющая еще несколько большее отношение $R_K/R_A = 0{,}63$ окись цинка — по типу ZnS. Исходя только из отношения радиусов, можно было бы скорее ожидать обратное, а действительное положение обусловлено бо́льшим поляризующим действием Zn^{2+} (18-электронный внешний слой) по сравнению с Mg^{2+} (8-электронный слой).[29–34]

Помимо свойств самих образующих кристалл ионов существенное значение для выбора типа решетки имеет температура. Роль этого фактора может быть наглядно выяснена из рассмотрения рис. XIII-59. При низких температурах (*А*) размах колебаний отдельных частиц в кристалле сравнительно мал и колеблющийся ион не отходит сколько-нибудь далеко от своего среднего симметричного расположения в решетке. Возникающий в нем при колебаниях индуцированный диполь невелик и не может обусловить связанное с нарушением симметрии кристалла перетягивание иона к его ближайшему соседу. Напротив, при высоких температурах (*Б*) размах колебаний частиц значительно

больше. Каждый ион в процессе колебания подходит гораздо ближе к противоположно заряжеиному иону и поэтому гораздо сильнее поляризуется им. Возникающий в результате такой поляризации значительный индуцированный диполь уже может оказаться достаточным для того, чтобы вызвать одностороннее перетягивание рассматриваемого иона и как следствие этого изменение кристаллической структуры.

Повышение температуры создает, следовательно, благоприятные условия для усилеиия односторонней деформации и тем самым способствует переходу кристаллических структур по ряду, связанному с уменьшением координационного числа. Например, при нагревании CsCl до 470 °C соль эта меняет характерную для нее в обычных условиях структуру центрированного куба (координационное число — КЧ — 8) на структуру типа поваренной соли (КЧ 6). Таким образом, нагревание действует аналогично замеие слабее поляризующего иона сильнее поляризующим или труднее деформируемого легче деформируемым, охлаждение — иаоборот.

При дальнейшем нагревании кристалла происходит в конце концов его плавление, т. е. переход упорядочениого окружения даиного иона в менее или более беспорядочное (но для типичных солей все еще многостороннее). Очевидно, что легкость такого перехода, качественио характеризуемая температурой плавления вещества, должна зависеть от всех тех факторов, которые определяют силы стяжения между ионами в кристалле. Следовательно, при одинаковом типе кристаллической структуры температура плавления вещества должна быть, вообще говоря, тем выше, чем больше заряды ионов и меньше их радиусы. Это мы и видим, в частности, на примере одинаково кристаллизующихся по типу поваренной соли LiF (т. пл. 848 °C) и MgO (т. пл. 2850 °C), где при практически равных радиусах аналогичных ионов увеличение заряда каждого из них вдвое вызывает повышенне температуры плавлеиия веществ на 2000 °C.[35]

Значительное влияние на плавкость веществ оказывает и взаимная поляризация ионов. Уже из сопоставления однотипно и с почти равными d решеток (2,81 и 2,77 Å) кристаллизующихся NaCl (т. пл. 800 °C) и AgCl (т. пл. 457 °C) видно, что влияние это направлеио в сторону понижения температур плавления. Последнее обстоятельства вполне согласуется с развивавшимися выше представлениями, следствием которых является известная аналогия между усилением поляризационного взаимодействия и нагреванием: из-за имеющихся в ней значительных деформаций ионов решетка AgCl оказывается уже сама по себе как бы более «нагретой» по сравнению с решеткой NaCl, в связи с чем температура ее плавления и лежит ниже. Из изложенного вытекает следующее общее правило: температуры плавления химических соединений катионов с 18-электронными и незаконченными внешиими оболочками лежат ниже, чем аналогичных соединений 8-электронных катионов с близким радиусом. Что это действительио так, видно из приведенных ниже сопоставлений температур плавления (°C):[36–38]

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-		F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Na^+ (0,98Å)	995	800	750	662	Rb^+ (1,49Å)	775	717	680	640
Cu^+ (0,98Å)		430	488	588	Tl^+ (1,49Å)	327	431	461	442
Ca^{2+} (1,06Å)	1423	782	760	784	Sr^{2+} (1,27Å)	1473	872	643	515
Cd^{2+} (1,03Å)	1078	564	568	388	Pb^{2+} (1,32Å)	822	501	370	412

Иногда нагревание вещества ведет к возникновению в нем настолько сильных односторонних деформаций, что происходит полное перетягивание одного или более электронов от аниона к катиону. Результатом такого перетягивания является термическая диссоциация вещества, например у галоидных солей Au^{3+}, идущая по схеме $AuГ_3 \rightleftarrows AuГ + Г_2$. Очевидно, что степень нагрева, отвечающая подобной диссоциации, должна быть для разных соединений различной. Действительно, у одних веществ (например, CaF_2) термическая диссоциация не наблюдается даже при очень высоких температурах, у других — температура начала диссоциации лежит настолько низко, что они не могут существовать (например, CuI_2) или являются весьма неустойчивыми (например, AuI_3) уже при обычных условиях.

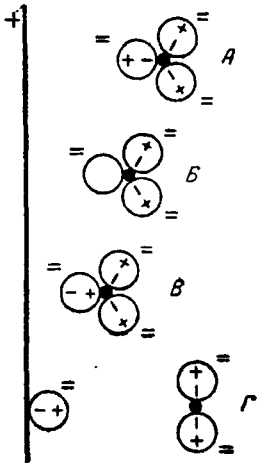


Рис. XIII-60. Контраполяризация иона CO_3^{2-}.

Чем больше деформируемость элементарного аниона соли, тем легче происходит перетягивание от него электронов к катиону. Поэтому термическая устойчивость, например галоидных солей любого данного катиона, по ряду анионов $F^- — I^-$ всегда уменьшается. С другой стороны, термическая диссоциация должна наступать тем легче, чем сильнее поляризующее действие катиона. Поэтому соли катионов с одинаковым зарядом и близким радиусом, но с различной структурой внешней электронной оболочки также различаются по своей термической устойчивости. Например, соли Y^{3+} (1,06 Å) и Zr^{4+} (0,87 Å) гораздо устойчивее аналогичных солей Tl^{3+} (1,05 Å) и Pb^{4+} (0,84 Å).

Весьма важную роль играет в данном случае незакоченность внешней электронной оболочки катиона. Например, при равном заряде и близком радиусе галоидные соли катионов Cr^{3+} (0,65 Å) и Mn^{4+} (0,52 Å), характеризующихся структурой внешних оболочек $8 + 3$, гораздо менее устойчивы, чем даже соли 18-электронных катионов Ga^{3+} (0,62 Å) и Ge^{4+} (0,44 Å). Так как, однако, термическая диссоциация большинства галоидных солей наступает лишь при очень высоких температурах, намеченные закономерности не могут быть пока прослежены глубже.[39]

У более сложных по структуре солей кислородных кислот характер термической диссоциации несколько иной: здесь чаще всего происходит образование окисла металла с отщеплением остальной части аниона. Очевидно, что подобный процесс представляет собой по существу перетягивание кислорода от образующего анион металлоида к входящему в состав соли металлу. Поляризующее влияние катиона действует здесь, следовательно, против такого же влияния образующего анион металлоида, и термическая диссоциация является результатом усиления этой *контраполяризации* кислородного иона при нагревании соли.

Характер протекающих при контраполяризации процессов может быть прослежен по схемам (рис. XIII-60), на которых приближение взятого в качестве примера иона CO_3^{2-} к источнику электрического поля отвечает усилению поляризующего действия катиона. При отсутствии внешних воздействий все три входящих в состав CO_3^{2-} иона кислорода одинаково поляризованы углеродом (*А*). По мере усиления внешнего поля индуцируемый в ближайшем к нему ионе O^{2-} диполь по-

степенно компенсирует (*Б*), а затем и перекрывает (*В*) первоначально имевшийся. Связь данного иона O^{2-} с углеродом вследствие этого все более ослабляется. Дальнейшее усиление внешнего поля ведет уже к полному ее разрыву (*Г*).[40]

Благоприятствующие контраполяризации факторы должны сказываться на термической устойчивости солей кислородных кислот. Что это действительно так, показывает приводимое ниже сопоставление тех температур, при которых в результате диссоциации по схеме $MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$ давление CO_2 над карбонатами некоторых двухвалентных металлов достигает одной атмосферы:

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Радиус, Å	0,78	1,06	1,27	1,43	0,83	1,03	1,32
Электронная оболочка	8	8	8	8	18	18	18+2
Температура, °С	650	897	1200	1350	297	357	347

Как видно из этих данных, при близких радиусах термическая устойчивость солей сильнее поляризующих катионов отличного от инертного газа типа (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) значительно ниже, чем 8-электронных. В ряду последних она закономерно возрастает по мере увеличения радиуса.

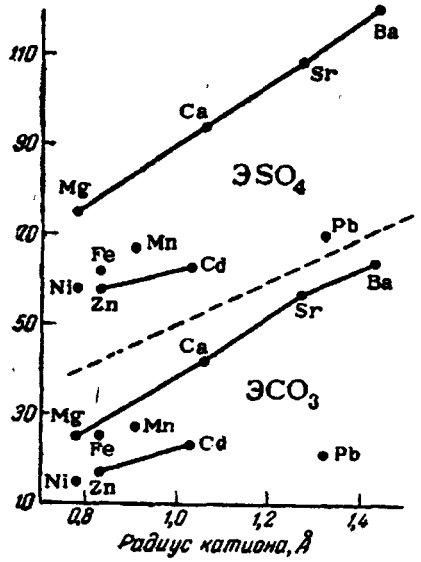


Рис. XIII-61. Теплоты диссоциации карбонатов и сульфатов (*ккал/моль*).

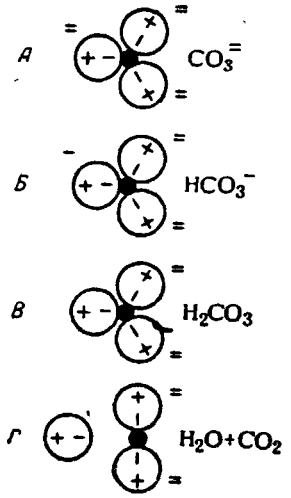


Рис. XIII-62. Контраполяризация ионом H^+.

При переходе от одной кислородной кислоты к другой (с тою же основностью) происходит общий сдвиг термической устойчивости солей в ту или иную сторону, обусловленный изменением поляризационных взаимодействий внутри самого аниона. Например, термическая устойчивость сульфатов выше, чем соответствующих карбонатов. Однако характер ее изменения по какому-либо заданному ряду катионов остается (при одиотипности диссоциации) приблизительно тем же. Для карбонатов и сульфатов это видно из рис. XIII-61.[41, 42]

В соответствии с тем, что говорилось выше об особенно сильном поляризующем действии H^+, можно ожидать, что свободные кислородные кислоты должны быть менее устойчивы, чем их соли с большинством металлов. Вместе с тем в противоположность катионам

последних для H^+ возможно внедрение в ион O^{2-}. Поэтому и сам характер контраполяризации будет здесь несколько иным, чем у соответствующих солей.

Пусть, например, имеем ион CO_3^{2-} (*А*, рис. XIII-62). При внедрении H^+ в один из ионов O^{2-} (*Б*) происходит снижение его заряда (и уменьшение деформируемости), из-за чего HCO_3^- уже значительно менее устойчив, чем CO_3^{2-}. Так как внедрение следующего H^+ (*В*) действует в том же направлении, образующаяся нейтральная молекула воды удерживается в составе аниона лишь за счет ее ориентации и деформации углеродом. Однако заряд последнего сравнительно невелик, и поэтому отщепление молекулы воды (*Г*) идет довольно легко, т. е. свободная угольная кислота оказывается неустойчивой. Этим же обусловлена нестойкость таких кислот, как H_2SO_3, HNO_2 и т. п. Напротив, при большем заряде образующего анион элемента соответствующие свободные кислоты (H_2SO_4, HNO_3 и т. п.) обычно уже могут существовать в свободном состоянии, хотя все же остаются значительно менее устойчивыми, чем большинство их солей.

Из последнего обстоятельства вытекает важное следствие, касающееся окислительных свойств таких кислородных соединений, как производные NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^- и т. п. Связанное с изменением валентности центрального элемента окисление ими должно, очевидно, идти тем легче, чем более нарушена устойчивость аниона. Так как контраполяризация ионами H^+ и ведет к подобному уменьшению устойчивости, следует ожидать, что окислительные свойства будут более отчетливо выражены у соответствующих кислот, чем у большинства их солей. Но сам по себе анион в растворе кислоты ничем не отличается от такого же аниоиа в растворе ее соли. Окислительные свойства должны быть, следовательно, характерны для недиссоциированных молекул кислоты.

Вывод этот находится в прекрасном согласии с опытом. Действительно, лишь отдельные, по-видимому, наиболее неустойчивые, анионы кислородных кислот (MnO_4', $OГ'$) обладают окислительными свойствами, отчетливо выраженными не только в кислой, но и в щелочной среде (т. е. характерными и для самих анионов). Напротив, анионы кислородных кислот в подавляющем большинстве являются типичными окислителями только в кислой среде (т. е. в растворе самой кислоты или подкисленном растворе ее соли), когда благодаря иаличию значительных концентраций нонов водорода как раз и создаются благоприятные условия для образования недиссоциированных молекул свободной кислоты. Последние (а не сами анионы) и являются окислителями в подобных случаях. С этим же связано, в частности, наличие окислительных свойств у концентрированной H_2SO_4 при их отсутствии у ее водных растворов (содержащих ионы HSO_4' или SO_4'').[43, 44]

Несколько особняком от рассматривавшихся выше свойств стоит *цветность* неорганических соединений. В ряде случаев она обусловлена собственной окраской одного из ионов и практически не зависит от другого (если он сам по себе бесцветен). Например, все соли Pr^{3+} имеют зеленую окраску.[45–52]

В других случаях цветность соединения определяется не только окрашенным ионом, но и его партнером (например, K_2CrO_4 желтого цвета, а Ag_2CrO_4 — буро-красного). Наконец, известно много окрашенных соединений (например, желтый PbI_2), образованных бесцветными ионами. Очевидно, что возникновение окраски в последнем случае может быть обусловлено только взаимодействием ионов.[53]

Хотя какой-либо общей теории зависимости цветности неорганнческих соеднненнй от их химического состава пока не существует, однако очень часто появление окраски может быть поставлено в связь с наличием снльно выраженной деформации электронных орбит. Несмотря на то что подобная деформация всегда является обоюдной, основную роль чаще всего играет поляризация анионов катионами. Поэтому увеличение деформируемости аниона должно особенно благоприятствовать возникновенню цветности.

Рассматрнвая ряд соединений заданного катиона и обладающих различной деформируемостью аннонов, мы это действительно видим. Так, в ряду галондных солей иодиды оказываются окрашенными довольно часто, бромнды — реже, хлориды и фториды — еще значительно реже. Подобным же образом окрашенность гораздо более характерна для сульфндов, чем для аналогичных им окнслов. Имея в виду, что деформируемость OH^- значнтельно меньше, чем O^{2-}, можно ожидать, что гидраты некоторых цветных окислов будут бесцветны. Это, действительно, довольно часто наблюдается (например, у производных Cd^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, In^{3+}, Bi^{3+}). Интересным исключением является Ce^{4+}, у которого при переходе от CeO_2 к $Ce(OH)_4$ окраска не исчезает, а появляется.

С другой стороны, возникновению окрашениых соединений должно благоприятствовать усиленне поляризующего действия катиона. Так как у малозарядных катнонов с 8-электронной внешией оболочкой оно сравнительно невелико, их окрашенные соединения (с бесцветными анионами) встречаются лишь как исключения. С дальнейшим увеличением заряда часто связано и появление цветностн. Примером может служнть приводимый ниже ряд окнслов:

K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
бесцветный	бесцветный	бесцветный	бесцветный	оранжевый	красный	зеленый

Для производных значнтельно сильнее полярнзующих и легче деформируемых катионов с 18-электронной (и 18 + 2-электронной) внешней оболочкой наличне окраски гораздо более характерно. Например, прн бесцветности соединненй 8-электронных Ca^{2+} (1,06 Å) и Sr^{2+} (1,27 Å) в случае Cd^{2+} (18-электронов, 1,03 Å) окрашены сульфид и окисел, а в случае Pb^{2+} (18 + 2 электронов, 1,32 Å) — сульфид, окисел и иоднд. [54, 55]

Из изложенного по вопросу о цветиости прежде всего вытекает, что по цвету отдельных ионов не всегда можно судить о цвете соединения. Наряду с образованнем окрашенных соединений из бесцветных ионов может изменяться и окраска цветного иона его партнером. Например, характерная для нона CrO_4^{2-} желтая окраска остается таковой у всех его солей со сравнительно слабо поляризующими катионами (K^+ и т. п.), тогда как сильно поляризующие катионы (например, Ag^+) уже существенно изменяют ее.

С другой стороны, изложенное дает возможность до некоторой степени предугадывать наличие или отсутствие окраски у ряда химических соединений. Напрнмер, если известно, что иодид данного катиона бесцветен, то можно предполагать, что бесцветными будут также его бромид и хлорид. Обратно, наличне окрашенного хлорнда заставляет предполагать, что окрашены будут также бромид н нодид. Подобные же заключения можно с большой степенью вероятности выводить применительно к окислам и сульфидам, солям различных катионов и т. д. [56]

Исходя из намеченной выше аналогии между усилением односторонних деформаций и нагреванием, можно ожидать, что повышение температуры должно благоприятствовать возникновению цветности соединений. Это действительно и наблюдается весьма часто. Например, бесцветная ZnO при нагревании желтеет. Напротив, желтая в обычных условиях сера при охлаждении до температуры жидкого воздуха обесцвечивается.

Особенно часто возникновение цветности соединений бывает связано с их плавлением, как это видно, например, из приводимых ниже данных для галогенидов In^{3+}:

	$InCl_3$	$InBr_3$	InI_3
Цвет при обычных условиях	бесцветный	бесцветный	*желтый*
в расплавленном состоянии	*желтый*	бледно-коричневый	темно-коричневый

Нагревание $InCl_3$ ведет, следовательно, к такому же изменению окраски, как и замена в нем при обычных условиях труднее деформируемого Cl^- на легче деформируемый I^-. Хорошим примером обратного случая может служить $CoCl_2$: синяя окраска этой соли при ее охлаждении жидким воздухом переходит в красноватую, характерную при обычных условиях для CoF_2.[57–59]

Возникновение цветности может быть иногда связано также с растворением вещества. Например, безводные CuF_2 и $CuSO_4$ бесцветны, а их растворы (и кристаллогидраты) окрашены в характерный для гидратированного иона Cu^{2+} синий цвет. Причиной появления окраски является, по-видимому, замена в непосредственном окружении сильно поляризующего Cu^{2+} трудно деформируемых ионов F^- или SO_4^{2-} на легче деформируемые молекулы воды. При наличии еще легче деформируемых молекул аммиака (в аммиачных растворах солей меди) происходит дальнейшее усиление интенсивности окраски.

В ряде других случаев имеем обратное явление — исчезновение окраски при растворении. Например, PbI_2 в твердом состоянии золотисто-желтый, а раствор его бесцветен. Здесь растворение связано с заменой в непосредственном окружении Pb^{2+} легко деформируемых ионов I^- на гораздо труднее деформируемые молекулы H_2O, чем и обусловлено исчезновение окраски. Из изложенного следует, что по цвету твердого вещества не всегда можно судить о цвете его раствора, и обратно.

Связанный с растворением типичной соли процесс ее электролитической диссоциации может быть схематически выражен уравнением

$$\overset{+}{Э}\overset{-}{A} + (x+y)H_2O \rightleftarrows [Э(OH_2)_x]^+ + [A(H_2O)_y]^-$$

где $[Э(OH_2)_x]^+$ и $[A(H_2O)_y]^-$ обозначают соответствующие гидратированные ионы (Э· и A′). Так как процесс этот обратим, на положение его равновесия сильно влияет концентрация около заданного иона молекул воды, с одной стороны, и ионов противоположного знака — с другой. Увеличением первой с одновременным уменьшением второй при разбавлении раствора и обусловлено смещение в этих условиях равновесия вправо, т. е. повышение степени диссоциации соли.

Наряду с концентрацией на положение равновесия диссоциации должен, одиако, влиять и другой фактор — взаимная поляризация ионов соли. Чем она больше, тем сильнее стяжение ионов друг с другом и слабее поляризующее действие каждого из них на молекулы воды (так как возникающие при поляризации диполи действуют

на молекулы воды обратно собственным зарядам ионов — ср. рис. XIII-56, *В*). Наличие в молекуле односторонних деформаций должно, следовательно, благоприятствовать ее существованию в недиссоциированном состоянии.

Как отмечалось выше, возникновение сильных односторонних деформаций наиболее характерно для солей объемистых и малозарядных 18-электронных катионов с легко деформируемыми анионами. Влияние на электролитическую диссоциацию взаимной поляризации ионов должно, следовательно, особенно заметно сказываться именно у них. Действительно, во всех тех случаях, когда рассматриваемые соли достаточно растворимы в воде, степень их диссоциации оказывается пониженной по сравнению с обычной для данного типа. Так, уже $CdCl_2$ диссоциирован значительно меньше, чем то отвечает типу MX_2, а при переходе к $CdBr_2$ и затем CdI_2 имеет место дальнейшее уменьшение степени диссоциации. Еще гораздо хуже диссоциированы соответствующие соли Hg^{2+}. Например, степень диссоциации $HgCl_2$ даже в очень разбавленных растворах не превышает 0,5%. Напротив, соли тех же катионов с трудно деформируемыми анионами (ClO_4^-, F^-, NO_3^-) диссоциированы нормально.

Весьма типичным для большинства нормально диссоциированных солей является их более или менее далеко идущий гидролиз в водных растворах. Зависимость этого явления от поляризационных взаимодействий может быть лучше всего прослежена, если исходить из первоначально образующихся при диссоциации гидратированных ионов. В качестве примера возьмем соединение, диссоциирующее по схеме (для упрощения принято, что каждый ион гидратирован только двумя молекулами воды)

$$\overset{++}{\text{Э}}\overset{--}{\text{A}} + 4H_2O \rightleftarrows [H_2O \cdot Э \cdot OH_2]^{2+} + [OH_2 \cdot A \cdot H_2O]^{2-}$$

Если поляризующее действие обоих ионов — $Э^{2+}$ и A^{2-} — невелико, существенных изменений в притянутых к ним молекулах воды не произойдет. Усиление его должно сопровождаться все дальше идущей деформацией этих молекул и на известном этапе расщеплением их на составные части. Те из последних, которые заряжены противоположно данному иону, останутся стянутыми с ним, а остальные будут как бы «вытолкнуты».

Результаты подобного последовательного усиления поляризующего действия каждого из ионов сопоставлены ниже:

	I	II	
усиление поля $Э^{2+}$ ↓	1) $[H_2O \cdot Э \cdot OH_2]^{2+} + A''$	1) $[OH_2 \cdot A \cdot H_2O]^{2-} + Э''$	↑ усиление поля A^{2-}
	2) $[H_2O \cdot Э \cdot OH]^{+} + H^{+} + A''$		
	3) $[HO \cdot Э \cdot OH] + 2H^{+} + A''$	2) $[OH_2 \cdot A \cdot H]^{-} + OH^{-} + Э''$	
	4) $[HO \cdot Э \cdot O]^{-} + 3H^{+} + A''$		
	5) $[O \cdot Э \cdot O]^{2-} + 4H^{+} + A''$	3) $[H \cdot A \cdot H] + 2OH^{-} + Э''$	

Случай I отвечает гидролизу солей слабых оснований, случай II — солей слабых кислот. Если не ограничивать себя произвольно заданной двухвалентностью ионов, то к каждой стадии обеих схем можно подобрать примеры соединений, гидролиз которых идет до этой стадии. Так, для более сложного случаи I имеем: 1) гидролиз практически не идет — $BaCl_2$, KNO_3 и т. д.; 2) гидролиз идет до образования основных

солей — подавляющее большинство случаев; 3) гидролиз идет до гидроокиси центрального элемента — $TiCl_4$; 4—5) гидролиз идет до образования свободных кислот — различные галоидоангидриды, например PCl_3 и PCl_5.

Таким образом, гидролиз хорошо растворимой и нормально диссоциированной соли должен увеличиваться по мере усиления поляризующего действия ее ионов. В частности, при заданном анионе он будет протекать тем полнее, чем больше заряд катиона и меньше его радиус. При равном заряде и близком радиусе гидролиз солей катионов с 18-электронными и незаконченными оболочками должен быть больше, чем однотипных солей 8-электронных катионов. Выводы эти вполне подтверждаются опытом.[60, 61]

Из приводившейся выше схемы II следует, что кислота является тем более слабой, чем сильнее выражено поляризующее действие аниона A (или — при сложной структуре последнего — той его части, которая способна присоединять H^+). Для элементарных анионов это отчетливо проявляется в изменении силы кислот по рядам $HF < HCl < HBr < HI$ и $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$.[62, 63]

Случай I требует более детального рассмотрения. Как уже отмечалось ранее (V § 5), химические свойства гидроокиси ЭОН зависят от силы поля Э. Общий характер этой зависимости наглядно виден из приводимого ниже сопоставления, в которое включены также схемы образования различных ЭОН из окислов (на примере типа ЭО):

Схема образования из окисла	Химический характер ЭОН	Примеры
Увеличение силы поля Э ↓		
$ЭО + \overset{+}{H}\overset{-}{O}H = Э^{++} + 2OH^-$	легкорастворимый, с основными свойствами	$NaOH$, $Ba(OH)_2$
$ЭО + \overset{+}{H}\overset{-}{O}H = [ЭOH]^+ + OH^-$	трудиорастворимый, с основными свойствами	$Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$
$ЭО + \overset{+}{H}\overset{-}{O}H = Э(OH)_2$	трудиорастворимый, с амфотерными свойствами	$Zn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$
$ЭО + \overset{+}{H}\overset{-}{O}H = [ОЭOH]^- + H^+$	труднорастворимый, с кислотными свойствами	$Si(OH)_4$, $SbO(OH)_3$
$ЭО + \overset{+-+}{HOH} = [ОЭО]^= + 2H^+$	легкорастворимый, с кислотными свойствами	$AsO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$

Так как сила поля Э определяется не только его зарядом, но также радиусом и структурой электронных оболочек, от всех этих факторов зависит и химический характер образуемой данным Э гидроокиси ЭОН.[64]

При однотипной структуре внешней электронной оболочки и близком радиусе повышение заряда Э сопровождается ослаблением основных свойств и усилением кислотных. Например, при равенстве радиусов (1,06 Å) Ca^{2+} и Y^{3+} основные свойства гидроокиси выражены у второго значительно слабее, чем у первого. Вместе с тем, при переходе от P^{5+} (0,34 Å) к S^{6+} (0,29 Å) кислотный характер гидроокиси заметно усиливается.

При равном заряде и однотипной электронной структуре Э к ослаблению основных и усилению кислотных свойств ЭОН ведет уменьшение его радиуса. Примером может служить ряд $La^{3+} — Y^{3+} — Sc^{3+} — Al^{3+}$, дающий переход свойств ЭОН от сильно выраженных основных у гидроокиси La^{3+} (1,22 Å) к типичным амфотерным у гидроокиси Al^{3+} (0,57 Å).

Весьма велико значение структуры внешней электронной оболочки Э. Ослаблению основных и усилению кислотных свойств ЭОН благоприятствует переход по ряду: 8 электронов → незаконченные оболочки → 18 электронов. Так, основные свойства гидроокиси выражены у Mg^{2+} (0,78 Å, 8 электронов) сильнее, чем у Ni^{2+} (0,78 Å, 16 электронов). Вместе с тем гидроокись Fe^{2+} (0,83 Å, 14 электронов) имеет только основной характер, тогда как гидроокись Zn^{2+} (0,83 Å, 18 электронов) амфотерна. Именно разной структурой внешних электронных оболочек обусловлено резкое различие свойств гидроокисей в обеих подгруппах каждой группы периодической системы. Хотя по мере повышения заряда Э различие это постепенно уменьшается, однако полностью оно не исчезает даже в VII группе.

В соответствии с излагавшимся выше образование гидроокиси металла из его окисла протекает по схеме

$$ЭО + H_2O \rightleftarrows ЭО \cdot H_2O \rightleftarrows Э(OH)_2 \rightleftarrows [ЭОН]^+ + OH^- \rightleftarrows Э^{2+} + 2OH^-$$

т. е. обусловлено поляризацией молекул воды ионом O^{2-}. Так как собственная деформация O^{2-} катионом ослабляет его поляризующее действие на воду, образование гидроокисей металлов из их окислов должно по мере усиления поляризующего действия катиона затрудняться, а отщепление гидроокисями воды, напротив, облегчаться. Действительно, опыт показывает, что термическая устойчивость гидроокисей 8-электронных катионов всегда значительно выше, чем гораздо сильнее поляризующих 18-электронных катионов того же заряда и близкого радиуса. Например, NaOH и KOH кипят (соответственно при 1378 и 1270 °С) без разложения, тогда как AgOH самопроизвольно распадается на Ag_2O и H_2O уже при обычных температурах.

В ряду сходно построенных 8-электронных катионов устойчивость ЭОН изменяется весьма закономерно, понижаясь с увеличением заряда катиона и уменьшением его радиуса. Так, гидроокиси щелочноземельных металлов отщепляют при нагревании воду уже гораздо легче, чем гидроокиси соответствующих щелочных, и т. д. В подгруппах периодической системы термическая устойчивость ЭОН при переходе сверху вниз быстро возрастает, как это видно, например, из приводимого ниже сопоставления температур, при которых давление паров воды [образующейся при распаде по схеме $Э(OH)_2 = H_2O + ЭО$] над гидроокисями становится равным 760 *мм рт. ст.*:

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Радиус, Å	0,78	1,06	1,27	1,43
Температура, °С . . .	160	547	778	898

У 18-электронных катионов дело обстоит сложнее, так как здесь важную роль начинает играть собственная деформируемость катиона, тем большая, чем меньше его заряд и больше радиус. Вследствие наличия обусловленного ею дополнительного поляризационного эффекта (рис. XIII-56) общая поляризация как иона O^{2-}, так и самого катиона оказывается весьма значительной, что, по предыдущему, ведет к ослаблению их внешних полей. Результатом и является резкое снижение устойчивости гидроокисей 18-электронных катионов по сравнению с соответствующими 8-электронными. Примером могут служить приводимые ниже данные по энергиям гидратации окислов кальция (1,06 Å, 8 электронов) и кадмия (1,03 Å, 18 электронов):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16 \text{ ккал}$$

$$CdO + H_2O = Cd(OH)_2 + 3 \text{ ккал}$$

При взаимодействии 18-электронных катионов с таким легко деформируемым ионом, как O^{2-}, на первый план выступает роль дополнительного поляризационного эффекта. Поэтому наблюдавшиеся для 8-электронных катионов закономерности переходят здесь в свою противоположность: с увеличением заряда катиона и уменьшением его радиуса устойчивость гидроокиси металла не уменьшается, а возрастает. Так, гидроокиси Cu^+ и ее аналогов менее устойчивы, чем гидроокиси соответствующих элементов подгруппы цинка, и т. д. Вместе с тем, при переходе сверху вниз в подгруппах периодической системы устойчивость гидроокисей понижается. В общем, следовательно, наименее устойчивы такие гидроокиси 18-электронных катионов, как CuOH, AgOH, AuOH, $Hg(OH)_2$, $Tl(OH)_3$ и $Pb(OH)_4$. Действительно, из-за легкого отщепления воды многие из них вовсе не могут быть получены в свободном состоянии.

В противоположность гидроокисям металлов, образование кислот связано с поляризацией молекул воды ионом Э кислотного окисла, как это схематически показано ниже:

$$H_2O + ЭО \rightleftarrows H_2O \cdot ЭО \rightleftarrows H_2ЭO_2 \rightleftarrows H^+ + [HOЭO]^- \rightleftarrows 2H^+ + [OЭO]^{2-}$$

Ход процесса должен, следовательно, определяться поляризующим действием небольшого и многозарядного (как правило) иона Э. Как сказывается повышение его значности, видно, например, из следующего сопоставления теплот гидратации:

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3 + 1 \text{ ккал}$$
$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 15 \text{ ккал}$$

Так как по мере увеличения заряда иона его собственная деформируемость (а вместе с нею и дополнительный поляризационный эффект) быстро уменьшается, можно в данном случае ожидать для 8- и 18-электронных Э наличия сходных закономерностей.

Поляризация молекул воды ионом Э выражается в их ориентации и затем деформации. Если бы основное значение имел первый фактор, число поляризованных ионом Э молекул воды должно было бы быть тем больше, чем выше его заряд. По аналогии с гидроокисями металлов можно было бы в этом случае ожидать, что пяти-, шести- и семивалентные Э дадут гидраты состава соответственно $Э(OH)_5$, $Э(OH)_6$, $Э(OH)_7$ и притом лишь со слабокислотными свойствами. Напротив, при преобладающем значении второго фактора число притянутых молекул воды должно было бы быть минимальным, деформация же их, а следовательно и кислотность ЭОН — сильно выраженной.

Ранее уже отмечалось (III § 7), что по мере увеличения силы поляризующего поля основная роль в общей поляризации постепенно переходит от ориентационного эффекта к деформационному. Но поляризующее действие Э тем сильнее, чем больше его заряд (и меньше радиус). Поэтому по мере возрастания заряда Э (и уменьшения его радиуса) в действительности наблюдается уменьшение числа присоединяемых кислотным окислом молекул воды и одновременное увеличение силы кислот. Например, для P^{5+}, S^{6+} и Cl^{7+} вместо $P(OH)_5$, $S(OH)_6$ и $Cl(OH)_7$ имеем состав кислот, отвечающий формулам $PO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$ и $ClO_3(OH)$ с увеличением их силы по этому ряду.

Влияние уменьшения радиуса Э сказывается в изменении свойств гидроокисей при переходе в подгруппах V, VI и VII групп периодической системы снизу вверх. Например, у Nb^{5+} (0,69 Å) еще преобладает

ориентационная часть поляризации, и его гидроокись имеет характер геля с большим числом присоединенных окислом молекул воды и лишь весьма слабыми кислотными свойствами. Напротив, у P^{5+} (0,34 Å) основное значение имеет уже деформационная часть поляризации, и его гидроокись (H_3PO_4) характеризуется небольшим числом химически связанных молекул воды и отчетливо выраженными кислотными свойствами. Аналогично обстоит дело и в подгруппах с 18-электронными ионами: повышение заряда и уменьшение радиуса Э сопровождаются уменьшением числа присоединяемых окислом молекул воды и увеличением силы соответствующей кислоты. Особенно интересен резкий скачок между теллуром и селеном; в то время как селеновая кислота имеет состав H_2SeO_4 и по силе похожа на серную, теллуровая отвечает формуле H_6TeO_6 и является кислотой очень слабой. Шестиосновиость ее доказывается существованием таких солей, как, например Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6. [65–69]

Для гидроокисей ЭОН сходно построенных 8-электронных ионов V, VI и VII групп периодической системы изменение свойств по рядам $Ta^{V} \rightarrow V^{V}$, $W^{VI} \rightarrow Cr^{VI}$ и $Re^{VII} \rightarrow Mn^{VII}$ идет весьма закономерно. Во всех трех рядах наблюдается увеличение силы кислот, уменьшение их устойчивости, усиление окислительной активности и переход от бесцветных соединений к окрашенным.

При дальнейшем переходе от V^{V}, Cr^{VI} и Mn^{VII} к их аналогам P^{V}, S^{VI} и Cl^{VII} в изменеиии некоторых свойств соответствующих ЭОН наблюдается резкий скачок. Хотя увеличение силы кислот продолжает иметь место, но вместе с тем происходит также увеличение их устойчивости, ослабление окислительной активности и исчезновение окраски. В противоположность окрашенным H_3VO_4, H_2CrO_4 и $HMnO_4$, которые неустойчивы и являются сильными окислителями, H_3PO_4, H_2SO_4 и $HClO_4$ бесцветны и устойчивы, причем окислительные свойства в растворах нехарактерны даже для последней из них.

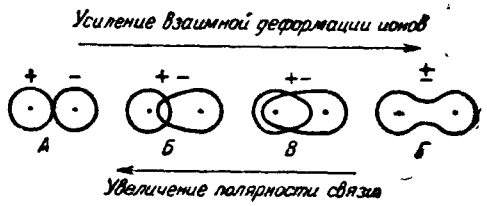


Рис. XIII-63. Деформация ионов и характер химической связи.

Этот скачок свойств обусловлен, вероятно, существенным изменением характера химической связи. Если в радикалах VO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и MnO_4^{-} ее еще можно, по-видимому, считать более или менее близкой к ионной, то в радикалах PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и ClO_4^{-} она, напротив, приближается к неполярной. Последнее подтверждается, в частности, результатами оптического исследования (по лучепреломлению). Так, оптические свойства кислорода в ClO_4^{-} оказываются довольно близкими к его свойствам в молекуле O_2, что прямо указывает на малополярный характер связи кислорода с хлором.

Происходящее под влиянием усиления взаимной деформации ионов измеиенне характера валентной связи схематически показано на рис. XIII-63. Схема *А* иа нем отвечает крайнему случаю ионной связи (с полным отсутствием взаимиой деформации ионов), схема *Г* — строго неполярной связи, схему *Б* — можио приписать, например, иону MnO_4^{-}, а схему *В* — иону ClO_4^{-}. [70–72]

На примере кислот V^{V}, Cr^{VI} и Mn^{VII}, с одной стороны, и аналогичных кислот P^{V}, S^{VI}, Cl^{VII} — с другой, выясняется, что последовательное применение поляризационных представлений без учета возможности

изменения характера химической связи может повести к полному расхождению с действительностью. В самом деле, при таком механическом подходе на основании, например, хода изменения свойств кислот по ряду W^{VI}—Cr^{VI} следовало бы ожидать, что серная кислота будет соединением чрезвычайно неустойчивым, интенсивно окрашенным и обладающим в растворах резко выраженными окислительными свойствами. Между тем все эти три признака не имеют ничего общего со свойствами H_2SO_4.

С другой стороны, при разборе свойств ряда веществ с заведомо неионным характером химической связи мы, исходя из представлений о поляризационном взаимодействии между ионами, пришли тем не менее к правильным выводам.

Последнее показывает, что подход к трактовке свойств неорганических соединений возможен, вообще говоря, с двух сторон. Можно исходить из нейтральных атомов и учитывать затем изменения, возникающие в результате их соединения друг с другом, как это было сделано ранее (III § 5). Или же можно, напротив, исходить из отдельных ионов и затем придти к действительному положению вещей путем учета их взаимной поляризации.

Пользуясь вторым способом рассуждений, нельзя забывать, что разложение полярно построенного соединения на отдельные ионы является временным искажением истины, сознательно допускаемым нами для облегчения модельного подхода к тому или иному вопросу.

Дополнения

1) Еще М. В. Ломоносов писал: «Для чего толь многие опыты учинены в физике и химии? Для чего толь великих мужей были труды и жизни опасные испытания? Для того ли только, чтобы, собрав великое множество разных вещей и материй в беспорядочную кучу, глядеть и удивляться их множеству, не размышляя о их расположении и приведении в порядок?»

Ту же мысль в более настоятельной форме высказывал Энгельс: «Эмпирическое естествознание накопило такую необъятную массу положительного материала, что в каждой отдельной области исследования стала прямо-таки неустранимой необходимость упорядочить этот материал систематически и сообразно его внутренней связи».

Развиваемый в настоящем параграфе поляризационный подход к трактовке свойств неорганических соединений ведет свое начало от Фаянса (1923 г.). Он не является единственно допустимым. Однако ни один из других существующих теоретических подходов к тем же проблемам не дает пока возможности охватить единой трактовкой обширный и разнообразный фактический материал неорганической химии так широко, как позволяют это сделать поляризационные представления.

Важно отметить, что различие между отдельными теоретическими подходами касается скорее формы трактовки материала, чем ее результатов. Например, сильная взаимная поляризация двух ионов с результативной точки зрения эквивалентна малой полярности или высокой ковалентности связи между соответствующими атомами. Следовательно, подходить можно с разных сторон, а «выбор между теориями всегда должен оставаться до некоторой степени вопросом личного вкуса» (Оргель).

2) Здесь, естественно, встает вопрос о соотношении между поляризационной трактовкой свойств неорганических соединений и подходами к тем же проблемам с позиций квантовой химии. Как известно, при современном ее состоянии такие подходы открывают разнообразные возможности качественного объяснения (точнее, трактовки) тех или иных данных опыта, но обычно не обладают предсказательной силой. В результате «химическая литература завалена обломками отбро-

шенных теорий, которые давали удовлетворительное объяснение уже известным фактам, но оказались не способными правильно предсказать факты, позднее обнаруженные» (Уилсон).

«Надо подчеркнуть, что на современном этапе ведущая роль принадлежит эксперименту» (Я. К. Сыркин). А основной рабочей теорией экспериментальной химии, обладающей в качественном плане значительной предсказательной силой, была и остается система представлений, базирующаяся на неквантованном рассмотрении индукционных эффектов. Так, именно учет смещений электронной плотности в молекулах (III § 5 доп. 8) играет ведущую роль при разработке путей синтеза органических соединений и трактовке их наиболее важных для химии свойств (например, кислотно-основных). То же относится к ковалентным неорганическим соединениям, тогда как для ионных подобную же роль играет поляризация ионов. В общем, квантовый и «неквантовый» качественные подходы не исключают, а дополняют друг друга.

3) Что касается количественных расчетных методов квантовой химии, то они развиваются в трех направлениях, которые можно несколько упрощенно назвать теоретическим, полутеоретическим и полуэмпирическим. Само собой разумеется, что четких границ между ними не существует.

Основным содержанием теоретического направления является изыскание методов строгого решения волнового уравнения (III § 4 доп. 13) применительно к многоэлектронным системам. Пока такое строгое решение известно лишь для систем с одним электроном (H, He^+ и др.). Из-за быстро возрастающих с увеличением числа электронов математических трудностей вряд ли его удастся распространить далее немногих простых молекул. Качественной картиной явлений это направление вообще не интересуется. Можно сказать, что оно полностью работает «на себя» и для химии в обозримом будущем практически бесперспективно. «Когда химик видит, что после 40 лет блужданий и поисков никто не знает пути к обетованной земле точных решений уравнения Шредингера, он не торопится повернуть в единого бога квантовой механики и продолжает поклоняться своим менее великим, но зато более отзывчивым божествам химического опыта и здравого смысла» (Е. М. Шусторович).

Полутеоретическое направление стремится расширить область применимости волнового уравнения путем замены строгого его решения нестрогим и в таком плане широко использует различные приближенные методы. Для него характерно дедуктивное оперирование создаваемыми на основе общих соображений моделями. Обычно при этом исходят из представлений теории молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14), а в расчеты всегда вводятся более или менее произвольные факторы (параметры, оценки и допущения). «Это не покажется удивительным, если учесть, что получение точного решения волнового уравнения для молекул невозможно. Поэтому применяемые приближения к точному решению должны отражать идеи, интуицию и выводы химика-экспериментатора» (Коулсон). Путем целесообразного подбора таких факторов в отдельных случаях удается получать результаты, хорошо согласующиеся с данными опыта. Однако надежность принятого расчетного пути этим еще не устанавливается, так как возможность подходящего набора вводимых факторов обычно не однозначна (положение можно грубо сравнить с тем, которое создается в алгебре, когда число неизвестных больше числа уравнений). Какой-либо универсальной и надежной системы построения подобных приближенных расчетов пока не создано, но в принципе она возможна. Таким образом, полутеоретическое направление, в основном, еще только «учится считать» (т. е. работает главным образом «на себя»), но для химии оно может быть перспективным. К сожалению, многие проводимые расчеты напоминают скорее игру по определенным правилам или упражнения на заданную тему, чем поиски истины.

Полуэмпирическое направление руководствуется общими идеями квантовой химии (обычно в духе представлений теории валентных связей), но имеет преимущественно индуктивный характер, т. е. оперирует некоторыми наборами реальных веществ и стремится наметить пути подхода к трактовке молекул на основе

непосредственного использования данных опыта. В его арсенал входят такие параметры, как энергии ионизации, электронное сродство и электроотрицательность атомов, атомные, ковалентные и ионные радиусы, длины, порядки и энергии связей, дипольные моменты и т. д. Например, исходя из длин связей между атомами углерода в этане, этилене и ацетилене была предложена кривая, позволяющая устанавливать порядок таких связей по их длинам (рис. XIII-64). Это обобщение оказалось не вполне удачным (ср. X § 2 доп. 27), но в ряде случаев полуэмпирический подход дает весьма полезные результаты.

Потенциальные возможности расчетных методов квантовой химии по отношению к органическим и неорганическим соединениям очень различны. Как правило, однотипных органических веществ известно много, и вводимые в теоретическое рассмотрение факторы (параметры, оценки и допущения) могут быть опробованы на большом числе объектов. Тем самым результаты расчетов становятся относительно более надежными. Напротив, в неорганической химии каждое соединение индивидуально и вопрос о значимости проводимых для него расчетов почти всегда остается неопределенным. Поэтому развитие получила расчетная квантовая химия главным образом органических соединений. Однако применительно и к ней следует помнить, что «из-за строгости математических формул легко забывается гипотетическая природа предпосылок» (Энгельс). По вычислительным возможностям квантовомеханических расчетов молекул имеется обзорная статья *.

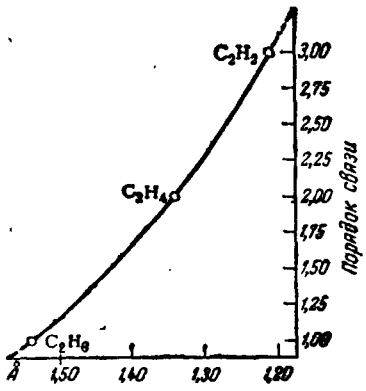


Рис. XIII-64. Установление порядка связи между атомами углерода по ее длине.

4) Прежде всего попытаемся воспользоваться представлением о деформации внешней электронной оболочки для получения ориентировочных указаний по вопросу о сравнительной деформируемости элементарных ионов. Непосредственной ее мерой является величина диполя, возникающего в ионе под действием внешнего электрического поля. Но величина эта при данном поле должна зависеть от двух факторов: р а з м е р о в с м е щ е н и я отдельных электронных орбит внешнего слоя и ч и с л а смещенных орбит. Вполне возможен поэтому такой случай, когда незначительное смещение многих орбит создает в результате больший диполь, чем значительно большее оттягивание меньшего числа электронов.

Смещение орбит внешних электронов в электрическом поле должно быть, вообще говоря, тем меньше, чем прочнее они удерживаются положительным ядром иона. Но при равном общем числе электронов притяжение их ядром растет по мере увеличения его положительного заряда (т. е. атомного номера элемента) или, что то же, по мере уменьшения избыточного отрицательного и увеличения избыточного положительного заряда иона в целом. С другой стороны, по мере удаления внешнего электронного слоя от ядра все больше сказывается экранирование (затенение) его положительного заряда промежуточными электронными слоями, в связи с чем легкость смещения внешних электронов должна увеличиваться.

Благоприятные условия для смещения большого числа электронных орбит создаются, очевидно, при наличии многих электронов во внешнем слое. Существенно также то обстоятельство, что деформируемость s-, p-, d-электронных орбит по этому ряду возрастает. В общем для 18-электронных ионов можно при прочих равных условиях ожидать наличия большей деформируемости, чем для 8-электронных.

5) На меньшую стабильность 18-электронных оболочек по сравнению с 8-электронными указывает также приводимое ниже сопоставление энергий ионизации (*эв*):

* К о у л с о н Ч., Успехи химии, 1972, № 3, 554.

	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
8-электронные	31,8	51,2	73,9	99,8	128,9	161	196
	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	As^{5+}	Se^{6+}	Br^{7+}
18-электронные	20,3	39,7	64,2	93,4	127,5	155	193

Как видно из этих данных, различие устойчивости рассматриваемых электронных оболочек сохраняется на всем протяжении большого периода.

6) Количественная характеристика *деформируемости* тех или иных частиц может быть дана в форме их коэффициентов поляризации (α). Физический смысл этого коэффициента вытекает из уравнения $\mu = \alpha E$, где μ — величина диполя, индуцируемого в данной частице под действием внешнего электрического поля напряженностью E. Следовательно, чем больше α, тем больше и деформируемость соответствующей частицы.

Если частица одноатомна, то величина α зависит только от легкости смещения центра тяжести электронной плотности относительно ядра (электронная поляризуемость — α_e). В многоатомных частицах под действием внешнего поля может происходить также некоторое смещение относительно друг друга атомных ядер (атомная поляризуемость — α_a). Почти всегда $\alpha_e \gg \alpha_a$ (например, для молекулы H_2O имеем $\alpha_e = 1{,}45$ и $\alpha_a = 0{,}04$). Поэтому общую поляризуемость частицы ($\alpha = \alpha_e + \alpha_a$) можно в первом приближении считать равной ее электронной поляризуемости. Электронная поляризация частицы осуществляется за время порядка 10^{-14}—10^{-15} *сек*.

7) Значения поляризуемости обычно находят из оптических данных (хотя используются и теоретические расчеты). Измерив показатель преломления (n) данного вещества, его молекулярную рефракцию (*см*^{3}/*моль*) рассчитывают по уравнению:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

(где M — молекулярный вес, а d — плотность). По принципу аддитивности (III § 6 доп. 13) найденное значение R_M можно разбить на рефракции отдельных образующих молекулу атомов (или связей). Простое суммирование уже известных значений R_a позволяет затем находить рефракцию любой другой молекулы, содержащей данные атомы (или связи). Применительно к органическим соединениям с их малополярными связями такой подход дает хорошие результаты и широко использовался при установлении структурных формул (путем сопоставления экспериментального значения R_M с его расчетными значениями для разных возможных структур).

Подобным же образом можно разбивать на атомные (или связевые) рефракции и экспериментально определяемые значения R_M неорганических соединений. Однако из-за очень разной полярности связей данного элемента с другими простая аддитивность здесь уже не соблюдается. Поэтому значения R_a отдельных атомов и ионов стараются определять в условиях, максимально приближенных к их «свободному» состоянию. Так как эти условия могут оцениваться различно, результаты разных авторов обычно несколько расходятся.

Изменение R данного атома или иона в зависимости от природы его партнера может давать ценные указания на характер химических связей. Например, значения атомной рефракции кислорода равны 4,1 в PO_4^{3-}, или 3,6 в SO_4^{2-}, или 3,3 в ClO_4^-. Из уменьшения этих значений можно сделать вывод, что по данному ряду поляризация кислорода возрастает и связь его с центральным атомом становится менее полярной. По использованию рефрактометрии в химии имеется специальная монография *.

8) Связь между рефракцией и поляризуемостью дается уравнением $R_M = 4/3\pi N_A \alpha$ (где $\pi = 3{,}14\ldots$, а N_A — число Авогадро). В расчетной форме это уравнение

* Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., Изд. МГУ, 1959. 223 с.

приобретает вид $R_м = 2{,}52\alpha$. Избранные значения коэффициентов поляризации ($\alpha \cdot 10^{24}$ *см*^{3}) некоторых атомов, ионов и молекул сопоставлены ниже:

	H	He	Li	Be		H^-	Li^+	Be^{2+}	OH^-	SH^-	Mn^{2+}	CN^-	H_2O	H_2S
	0,41	0,20	5,00	1,91		14,7	0,03	0,005	1,83	4,98	0,56	3,31	1,45	3,78
O	F	Ne	Na	Mg	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Cu^+	Zn^{2+}	Fe^{2+}	NH_4^+	CH_4	BH_4^-
0,79	0,64	0,38	9,05	5,48	2,63	0,95	0,19	0,10	0,43	0,28	0,46	1,61	2,61	3,94
S	Cl	Ar	K	Ca	S^{2-}	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	Co^{2+}	HCl	NH_3	C_2H_6
3,02	2,26	1,59	17,2	10,2	8,26	3,48	0,89	0,55	1,63	1,05	0,28	2,65	2,18	4,53
Se	Br	Kr	Rb	Sr	Se^{2-}	Br^-	Rb^+	Sr^{2+}	Au^+	Hg^{2+}	Ni^{2+}	HBr	NO	C_2H_4
4,29	3,21	2,41	21,1	13,2	10,4	4,83	1,49	1,02	2,07	1,38	0,24	3,65	1,76	4,27
Te	I	Xe	Cs	Ba	Te^{2-}	I^-	Cs^+	Ba^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}	HI	CO	C_2H_2
5,72	5,59	3,93	26,1	14,8	14,4	7,23	2,55	1,85	4,21	3,69	0,48	5,45	1,84	3,33

9) Поляризуемость сложных частиц по разным направлениям различна, и даваемое для них значение α является средним из поляризуемостей по трем взаимно перпендикулярным координатам. Например, у молекулы N_2O по линии связей $\alpha_1 = 5{,}20$, по двум перпендикулярным к ней $\alpha_2 = \alpha_3 = 1{,}90$, а общая поляризуемость $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) : 3 = 3{,}00$. Наибольшее значение поляризуемости именно по линии связей характерно и для других линейных молекул.

10) Термины «жесткий» и «мягкий» обычно относят к кислотам и основаниям по Льюису (IX § 2 доп. 5), причем в определение жесткости часто вводятся также малые размеры, высокая электроотрицательность, устойчивость к окислению, а в определение мягкости — большие размеры, низкая электроотрицательность, легкая окисляемость. Следует отметить, что отдельные части таких комбинированных характеристик нередко противоречат друг другу, из-за чего создать единую четкую классификацию на основе данных терминов не удается. Главным своим достижением эта недавно предложенная терминология считает вытекающее из экспериментальных данных обобщение: «жесткие кислоты предпочтительно соединяются с жесткими основаниями, а мягкие — с мягкими». По существу это означает малую в «жестких» комбинациях и большую в «мягких» роль поляризации (главным образом, дополнительного поляризационного эффекта), т. е. дело сводится к новым терминам для смутно осознанных поляризационных представлений (ср. XIV § 3 доп. 57). По жестким и мягким кислотам и основаниям имеется обзорная статья *.

11) Успешному использованию поляризационных представлений в количественном плане препятствует ряд обстоятельств. Прежде всего, заряды ионов не являются точечными, а значения α определяются в однородном поле световых волн, тогда как при обычных межионных расстояниях порядка 2—4 Å поля очень неоднородны. Расчетным путем было показано, что в сильных полях (с напряженностью порядка 10^8 *в/см*) значения α должны увеличиваться, но проверить это экспериментально нет возможности. Вместе с тем по мере усиления поляризации иона его поляризуемость должна уменьшаться, но по каким законам — не ясно.

12) Попытки поляризационного расчета ионных взаимодействий без учета всех этих обстоятельств обычно не приводили к хорошим результатам. Например, для расчета дипольного момента ионной молекулы типа АБ было выведено уравнение:

$$\mu = ed\{1 - [d^3(\alpha_1 + \alpha_2) + 4\alpha_1\alpha_2]\}/(d^6 - 4\alpha_1\alpha_2)$$

(где e — заряд электрона, d — ядерное расстояние, а α_1 и α_2 — ионные поляризуемости). Как показывает даваемое ниже сопоставление, к молекулам щелочных галидов оно в общем применимо:

	LiF	LiBr	LiI	NaCl	NaI	KF	KCl	KBr	KI	RbF	RbBr	CsF	CsCl	CsI
$\mu_{выч}$	5,0	5,1	5,2	8,7	9,3	8,1	10,1	10,5	11,3	8,3	10,6	8,1	10,4	11,2
$\mu_{эксп}$	6,3	6,2	6,9	9,0	9,2	8,6	10,3	10,4	11,1	8,6	10	7,9	10,4	10,2

* Пирсон Р. Дж., Успехи химии, 1971, № 7, 1259.

Однако для молекулы TlCl расчет приводит к экспериментальному $\mu = 4{,}4$ лишь при принятии для Tl^+ значения $\alpha = 2{,}9$ (вместо 4,2 из оптических данных), а для гидридов щелочных металлов с их исключительно легко деформируемым анионом H^- ($\alpha = 14{,}7$) он дает отрицательные значения дипольного момента. Это не значит, конечно, что данное направление бесперспективно.

13) Напряженность электрического поля на расстоянии r от точечного заряда e определяется выражением $E = e/r^2$. Так, для однозарядного иона с радиусом 2 Å получаем $E = 4{,}80 \cdot 10^{-10} : (2 \cdot 10^{-8})^2 = 1{,}2 \cdot 10^6$ абсолютных электростатических единиц или $E = 1{,}2 \cdot 10^6 \cdot 300 = 3{,}6 \cdot 10^8$ *в/см*. Хотя при строгом расчете поля вблизи иона и нельзя принимать последний за точечный заряд, однако приведенный результат все же дает правильное представление о порядке рассматриваемых величин: в обычных условиях взаимодействия ионов напряженности их электрических полей определяются сотнями миллионов вольт на сантиметр.

14) Для количественной оценки *поляризующего действия* ионов обычно применяются функции вида z/r^2, z/r («ионный потенциал») или z^2/r, где z — заряд иона (в e — единицах), а r — его радиус (Å). В качестве примера использования этих функций может быть приведено сопоставление на основе ионного потенциала химических свойств высших гидроокисей самых различных элементов. Как видно из рис. XIII-65, приблизительные границы амфотерности для 18-электронных ионов (нижняя часть рисунка) резко смещены относительно 8-электронных ионов (верхняя часть) в сторону меньших ионных потенциалов. Это наглядно иллюстрирует значительно более сильное поляризующее действие 18-электронных ионов по сравнению с 8-электронными.

15) Общим недостатком приведенных выше функций является то, что в них не учитывается строение внешней электронной оболочки иона. Например, имеющие равный радиус (0,98 Å) ионы Na^+ (8 электронов) и Cu^+ (18 электронов) должны были бы по смыслу этих функций обладать одинаковым поляризующим действием, что не соответствует действительности. Кроме того, остаются численно не охарактеризованными положительно заряженные атомные остовы типа C^{4+}, P^{5+} и т. п., не существующие в индивидуальном состоянии, но оказывающие сильное поляризующее действие на непосредственно связанные с ними частицы.

Целесообразнее поэтому использовать функцию, которая учитывала бы индивидуальные особенности каждого иона. Применительно к элементарным положительно заряженным частицам для этого может быть предложен «поляризующий потенциал» (I), определяемый соотношением $I = \Sigma I/z$ (где ΣI — сумма ионизационных потенциалов, отвечающих образованию данного иона с зарядом z из соответствующего нейтрального атома). Если принять его значение для водорода (13,595 e) за единицу, то получается удобная шкала относительных поляризующих потенциалов (ПП):

Li^+	Cl^+	Be^{2+}	Ge^{2+}	Mn^{2+}	B^{3+}	P^{3+}	Cl^{3+}	S^{4+}	C^{4+}	N^{5+}	S^{6+}
0,40	0,96	1,01	0,88	0,85	1,75	1,48	1,88	2,13	2,72	3,93	3,39
Na^+	Br^+	Mg^{2+}	Sn^{2+}	Fe^{2+}	Al^{2+}	As^{3+}	Cr^{3+}	Se^{4+}	Si^{4+}	P^{5+}	Cr^{6+}
0,38	0,87	0,83	0,81	0,89	1,31	1,39	1,33	1,95	1,88	2,60	3,28
K^+	I^+	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Sc^{3+}	Sb^{3+}	Mn^{3+}	Te^{4+}	Ti^{4+}	As^{5+}	Mo^{6+}
0,32	0,77	0,66	0,83	0,92	1,08	1,23	1,39	1,78	1,68	2,49	2,77
Rb^+	Cu^+	Sr^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Y^{3+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}	Ge^{4+}	Zr^{4+}	Sb^{5+}	Se^{6+}
0,31	0,57	0,61	1,01	0,95	0,96	1,21	1,34	1,91	1,42	2,21	3,20
Cs^+	Ag^+	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	La^{3+}	Ga^{3+}	Co^{3+}	Sn^{4+}	V^{5+}	Bi^{5+}	Te^{6+}
0,29	0,56	0,56	0,95	1,03	0,89	1,40	1,43	1,71	2,41	2,22	2,80
Tl^+	Au^+	Pt^{2+}	Hg^{2+}	Pd^{2+}	Tl^{3+}	In^{3+}	Rh^{3+}	Pb^{4+}	Nb^{5+}	Cl^{5+}	Cl^{7+}
0,45	0,68	1,01	1,07	1,02	1,38	1,31	1,39	1,78	1,96	2,91	4,30

Гораздо большее поляризующее действие 18-электронных катионов по сравнению с 8-электронными (при близких радиусах тех и других) находит в этой шкале отчетливое

выражение. Проявляются и более тонкие индивидуальные особенности, например своеобразный ход значений ПП для ионов $Э^{2+}$ (с максимумом на Cu) у элементов середины 4 периода:

Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
0,85	0,89	0,92	0,95	1,03	1,01

16) Исходя из сходства K^+ и F^- (обладающих однотипной структурой внешней электронной оболочки и одинаковыми радиусами), на основе функции z/r^2 для элементарных анионов получаются следующие значения относительного поляризующего действия:

F^-	Cl^-	Br^-	I^-		O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
0,32	0,17	0,15	0,12		0,65	0,36	0,31	0,26

Таким путем в общую таблицу могут быть включены и элементарные анионы.

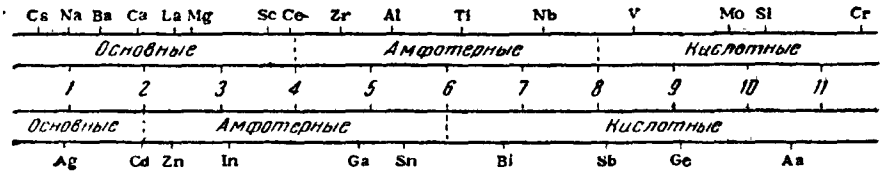


Рис. XIII-65. Ионный потенциал и химические свойства гидроокисей.

17) Различная интенсивность поляризационных взаимодействий с анионами у 8- и 18-электронных катионов близкого радиуса отчетливо выявляется на примере молекул NaCl и AgCl: при почти равных ядерных расстояниях (2,36 и 2,28 Å) их дипольные моменты — 9,0 у NaCl и 5,7 у AgCl — очень различны. Вычисляемые из них полярности связей равны 0,80 для NaCl и 0,52 для AgCl, т. е. вторая из этих молекул гораздо менее ионна.

18) Интересно различие диэлектрической проницаемости кристаллов, образованных 8- и 18-электронными катионами. Так, значения ε для NaCl (5,6) и NaBr (6,0) гораздо меньше, чем для CuCl (10,0), AgCl (12,3) и AgBr (13,1). Следует отметить, что поляризация подобных солей обусловлена не только деформацией ионов, но и их упругим смещением под действием внешнего поля.



Рис. XIII-66. Схема влияния силы поля на общую поляризацию ионов.

19) Из приведенного в основном тексте ряда одновалентных анионов OH^- и CN^- сходны тем, что обладают постоянным диполем. Это обстоятельство позволяет ожидать наличия между ними и некоторого химического сходства. Действительно, HCN, подобно воде, весьма мало диссоциирована, цианиды большинства металлов по своей растворимости похожи на соответствующие гидроокиси и т. д.

Однако ион CN^- отличается от гидроксильного своей значительно большей деформируемостью (близкой к деформируемости Cl^-). Ранее (III § 7) уже отмечалось, что по мере усиления внешнего поля значение постоянного диполя молекулы все более отступает на задний план по сравнению с ее деформируемостью. То же самое имеет место и в случае ионов. Применительно к CN^- и еще легче деформируемым ионам тяжелых галоидов сказанное может быть наглядно иллюстрировано схемой рис. XIII-66. При сравнительно слабых внешних полях (*А*) общая поляризация CN^- вследствие наличия у него постоянного диполя значительно больше, чем галоидных ионов. По мере усиления поля (*В, Г*) ионы тяжелых галоидов догоняют и даже перегоняют CN^- по своей общей поляризации.

Таким образом, под действием достаточно сильного внешнего поля CN^- должен уже заметно отклоняться от значительно труднее деформируемого OH^- и приобретать сходство с ионами тяжелых галоидов. Это, действительно, и сказывается на соответствующих соединениях сильно поляризующих катионов. Например, $Hg(CN)_2$ и AgCN по свойствам стоят уже гораздо ближе к соответствующим галогенидам, чем к гидроокисям.

20) Возможно, что именно с дополнительным поляризационным эффектом связано образование производных закиси ртути. Хотя результаты рентгеновского анализа галогеиндов $Hg_2Г_2$ (рис. XII-62) указывают на линейную структуру их молекул типа Г—Hg—Hg—Г, однако сами эти результаты отображают действительность лишь применительно к кристаллу, в котором под влиянием взаимодействия молекул характерная для их индивидуального состояния структура может быть иногда существенно искажена. С другой стороны, такие экспериментальные данные, как характер взаимодействия галогенидов $HgГ_2$ с металлической ртутью (XII § 4 доп. 122) и зависимость устойчивости производных Hg_2^{2+} от природы аниона (уменьшение по рядам NO_3^-—Cl^-—Br^-—I^-—CN^- и SO_4^{2-}—O^{2-}—S^{2-}), лучше согласуются с основанной на поляризационном взаимодействии структурой молекулы типа $Hg \cdot Hg^{2+}$, чем с обычно принимаемой. Структура эта косвенно подтверждается также результатами изучения магнитных свойств Hg_2Cl_2 в парах.

21) Поляризационный эффект должен, очевидно, проявляться не только на энергиях образования. Например, расчет показывает, что в молекулах щелочных галидов ядерные расстояния значительно меньше, чем то соответствовало бы образованию этих молекул из недеформированных газообразных ионов. Поляризационное сокращение ядерных расстояний (Å) дано в приводимой таблице:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	0,28	0,18	0,19	0,21	0,25
Cl^-	0,40	0,30	0,26	0,26	0,26
Br^-	0,45	0,34	0,29	0,28	0,27
I^-	0,49	0,38	0,32	0,30	0,28

Из нее видно, что по ряду F^-—Cl^-—Br^-—I^- поляризационный эффект возрастает во всех случаях, но сильнее всего у галидов Li^+, а слабее всего — у галидов Cs^+. У фторидов наблюдается некоторая деформация K^+, Rb^+ и Cs^+ ионом F^-.

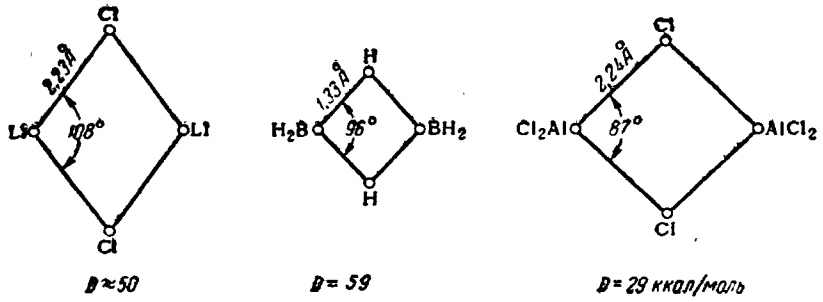


Рис. XIII-67. Схемы «квадрупольных» молекул.

22) Возможно, что именно поляризационные взаимодействия обусловливают устойчивость «квадрупольных» молекул, простейшими представителями которых являются димеры щелочных галидов, например Li_2Cl_2 (§ 1 доп. 80). Как видно из рис. XIII-67, к тому же типу могут быть отнесены B_2H_6 (XI § 1 доп. 83) и Al_2Cl_6 (XI § 2 доп. 54). С этой точки зрения связь между положительными составляющими центральных ромбов (Li^+, H_2B^+, Cl_2Al^+) осуществляется более (H^-, $\alpha = 14{,}7$) или менее (Cl^-, $\alpha = 3{,}5$) сильно поляризованными их отрицательными составляющими.

23) Если на молекулах простейшего типа АБ сильное поляризующее действие H^+ проявляется лишь в уменьшении их полярности, то при более сложном типе соединения оно может влиять и на форму частиц (точнее, взаимное расположение их атомных ядер). Рассмотрим в качестве примера молекулу воды.

При наиболее, казалось бы, естественном размещении ионов H^+ на возможно далеком расстоянии друг от друга, т. е. по диаметру иона O^{2-} (*А*, рис. XIII-68), индуцируемые в нем диполи полностью компенсируют друг друга. Однако такое линейное расположение всех трех ядер отвечает неустойчивому равновесию.

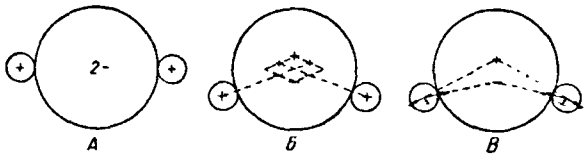


Рис. XIII-68. Схема поляризационных взаимодействий в молекуле воды.

Действительно, уже при малейшем смещении ионов H^+ от диаметра индуцируемые ими диполи взаимно сложатся и дадут некоторый результирующий диполь (*Б*, рис. XIII-68). Обратное действие последнего на оба иона H^+ (притяжение отрицательным концом и отталкивание положительным) дает в результате силу, направленную в сторону их сближения (*В*, рис. XIII-68). Это сближение будет продолжаться до тех пор, пока оно не уравновесится взаимным отталкиванием обоих ионов H^+. В результате установится некоторое треугольное расположение ядер всех трех ионов, отвечающее уже устойчивому равновесию.

24) Хотя пространственное строение большинства молекул определяется главным образом не поляризационными эффектами, однако последние в ряде случаев играют роль существенного поправочного фактора. Иногда они, по-видимому, имеют даже основное значение. Так, вытекающая из магнитных данных (XII § 3 доп. 56) треугольная структура молекул CaF_2, SrF_2, $SrCl_2$ и BaF_2 при линейной структуре $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $SrBr_2$, SrI_2 находит естественное объяснение в изменении поляризуемостей по ряду $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ (доп. 8) и поляризующего действия по ряду $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ (доп. 16).

В изолированных из паров нейтральными матрицами молекулах фторидов EF_2 были определены следующие углы FEF: 158° (Mg), 140° (Ca), 108° (Sr), 100° (Ba). Как и следует из поляризационных представлений, угол тем больше отличается от 180°, чем значительнее поляризуемость центрального атома.

По-видимому, нелинейность характерна и для ряда молекул типа EO_2. Так, SiO_2 в парах линейна, тогда как TiO_2, ZrO_2, CeO_2, ThO_2, TaO_2, UO_2 обнаруживают наличие дипольного момента, что указывает на их угловую структуру.

25) Закрепление внешней электронной оболочки аниона под влиянием внедрения в него ионов H^+ может быть непосредственно учтено путем измерения работы отрыва от нее электрона. Как показывают приводимые ниже данные, энергии ионизации (*эв*) молекул галоидоводородов гораздо выше, чем у ионов $Г^-$, и приближаются к значениям для нейтральных атомов соответствующих галоидов:

F^-	HF	F	Cl^-	HCl	Cl	Br^-	HBr	Br	I^-	HI	I
3,5	15,8	17,4	3,8	12,8	13,0	3,5	11,6	11,8	3,3	10,4	10,5

Следовательно, одновременное введение во внешнюю электронную оболочку атома Г электрона и протона почти не изменяет ее устойчивость. Приблизительно так же обстоит дело в случаях H_2O (12,6 *эв*) и O (13,6), H_2S (10,5) и S (10,4), PH_3 (10,0) и P (10,5), но энергия ионизации молекулы NH_3 (10,2) меньше, чем атома N (14,5).

26) Возникающие в результате взаимной поляризации ионов дополнительные силы стяжения должны сказываться на энергии кристаллической решетки, обусловливая ее увеличение по сравнению с тем значением, которое она имела бы при отсутствии деформации (XII § 2 доп. 79). Косвенно это можно проверить, сопоставляя аналогичные соли двух одинаковых по заряду и близких по радиусу катионов, из которых один обладает бо́льшим поляризующим действием, чем другой.

Численные значения энергии кристаллических решеток (*ккал/г-экв*) для двух подобных пар даны ниже:

	Cu^+ (0,98Å)	Δ	Na^+ (0,98Å)	H^+	Tl^+ (1,49Å)	Δ	Rb^+ (1,49Å)
Cl^-	232	46	186	325 (5,0)	178	14	164
Br^-	226	49	177	315 (5,5)	174	16	158
I^-	219	54	165	307 (6,2)	168	19	149

Как видно из приведенного сопоставления, энергия решеток солей сильнее поляризующих катионов с 18- и (18+2)-электронными оболочками больше. Из-за внедрения H^+ в анион расщепление галондоводородов на свободные газообразные ионы требует затраты гораздо большей работы, чем то имеет место у солей типа ЭГ, причем по ряду Cl—Br—I оно несколько облегчается. Данные, приведенные в скобках, соответствуют распаду твердых галондоводородов на свободные газообразные молекулы.

27) На кулоновское и обычное поляризационное взаимодействие ионов всегда накладываются также возникающие между ними *дисперсионные* силы (III § 7). Существенно то обстоятельство, что обусловленное ими взаимное п р и т я ж е н и е действует и между о д н о и м е н н о заряженными ионами, несколько ослабляя тем самым их кулоновское отталкивание. Поскольку дисперсионный эффект при прочих равных условиях возрастает пропорционально произведению коэффициентов поляризации (α) обеих взаимодействующих частиц, относительная его роль особенно велика у производных 18-электронных катионов.

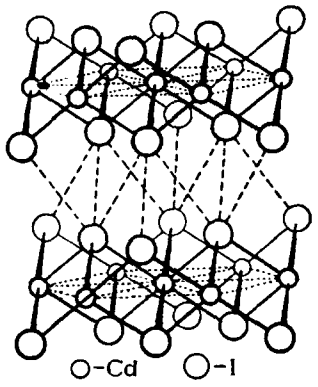


Рис. XIII-69. Слоистая структура CdI_2.

28) Еще одним фактором, оказывающим некоторое влияние на суммарную энергию кристаллической решетки, является и у л е в а я э н е р г и я ионов (II § 2 доп. 10). Вклад ее невелик (например, 1,8 *ккал/моль* для NaCl или 1,3 *ккал/моль* для AgCl), но все же она несколько ослабляет решетку. По мере нагревания колебательная энергия ионов последовательно возрастает, что и ведет в конце концов к разрушению решетки, т. е. плавлению вещества. При теоретическом рассмотрении ряда вопросов, связанных со свойствами кристаллов, часто пользуются представлением о квантах тепловых колебаний — ф о н о н а х.

29) Аналогично изложенному в основном тексте сказывается поляризационное взаимодействие ионов и на решетках тернарных соединений. Усиление его благоприятствует здесь переходу структур по ряду: тип $CaF_2 \rightarrow$ тип $TiO_2 \rightarrow$ слоистые решетки $\rightarrow$ молекулярные решетки. Конечной структурой, характерной для наиболее сильного поляризационного взаимодействия ионов, является опять-таки молекулярная решетка.

30) Однако в качестве промежуточного типа здесь часто возникает с л о и с т а я решетка, хорошим примером которой может служить кристаллическая структура CdI_2. Как видно из рис. XIII-69, катионы одного слоя изолированы от анионов другого, и поэтому связь между слоями может осуществляться только за счет дисперсионного взаимодействия их анионов (оцениваемого в 7 *ккал/моль*). То обстоятельство, что кристалл самопроизвольно не распадается по плоскостям спайности, указывает на очень сильную поляризацию анионов, сводящую практически к нулю их взаимное электростатическое отталкивание. Приблизительно так же должны быть поляризованы анионы в ромбах «квадрупольных» молекул (доп. 22).

Структура иодистого кадмия интересна, в частности, тем, что по ее типу кристаллизуются гидроокиси ряда двухвалентных металлов — Mg, Ca, Zn, Cd и др. Обусловлено это наличием в ионе OH^- постоянного диполя, что ведет к резкому

усилению его поляризационного взаимодействии с катионами. Слоистые решетки нередко возникают и у соединений более сложного состава (рис. XIII-70).

31) Кроме размеров ионов и общей интенсивности поляризационного взаимодействия между ними, большое значение для выбора типа кристаллической структуры имеет, по Гольдшмидту, «степень симметричности» этого взаимодействия. Чем ближе друг к другу оба иона по своим поляризационным свойствам, тем более вероятным становится возникновение структур с высокими координационными числами. Наоборот, резкое различие поляризационных свойств обоих ионов благоприятствует возникновению структур с низкими координационными числами.

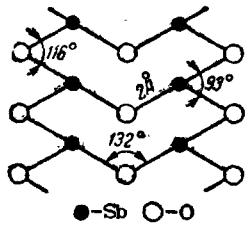


Рис. XIII-70. Схема расположений атомов в кристалле Sb_2O_3 (ромбическая форма).

Этой закономерностью объясняется, например, кристаллизация TlCl, TlBr и TlI по типу CsCl (КЧ 8), тогда как аналогичные соли рубидия кристаллизуются по типу NaCl (КЧ 6). Действительно, ион Tl^+ (1,49 Å, 18 + 2 электронов) по деформируемости стоит гораздо ближе к галоидным анионам, чем ион Rb^+ (1,49 Å, 8 электронов). С другой стороны, кристаллизация, например, LiBr ($R_K/R_A = 0{,}40$) и LiI ($R_K/R_A = 0{,}35$) по типу не ZnS (КЧ 4), а NaCl находится в противоречии с рассматриваемой закономерностью.

32) Повышение внешнего давления на кристалл, уменьшая его объем, т. е. сближая ионы друг с другом, ограничивает тем самым возможности их одностороннего смещения (рис. XIII-58). Поэтому можно ожидать, что оно будет благоприятствовать переходу структур по ряду, связанному с увеличением координационных чисел и образованием более плотных упаковок (XII § 2 доп. 39). Действительно, опыт показывает, что при давлениях соответственно в 5000, 4600 и 4050 *ат* кристаллизующиеся обычно по типу хлористого натрия RbCl, RbBr и RbI переходят в структуру CsCl.

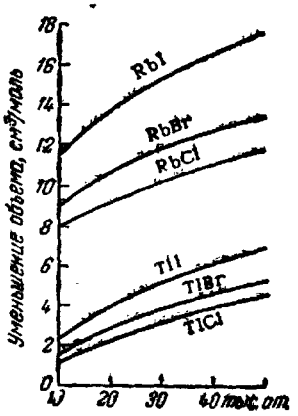


Рис. XIII-71. Сжимаемость галидов Rb и Tl.

33) Самопроизвольное возникновение структуры центрированного куба у CsCl, CsBr и CsI обусловлено значительным дисперсионным взаимодействием легко поляризующихся ионов. Некоторое увеличение ядерных расстояний (приблизительно на 3%) при переходе от структуры NaCl (КЧ 6) к структуре CsCl (КЧ 8) компенсируется бо́льшим числом контактов между противоположно заряженными ионами, что и ведет к усилению дисперсионного взаимодействия. Для CsI оно оценивается в 13 *ккал/моль*.

34) Как видно из рис. XIII-71, сжимаемость галидов рубидия значительно выше, чем аналогичных солей таллия, несмотря на равенство эффективных радиусов обоих катионов (ср. XII § 2 доп. 77). Обусловлено это гораздо бо́льшим поляризационным взаимодействием ионов в солях Tl, из-за чего их кристаллические решетки уже сами по себе как бы более «сжаты» и поэтому менее поддаются воздействию внешнего давления. Подобным же образом относительная сжимаемость галидов серебра гораздо меньше, чем аналогичных галидов натрия:

	NaCl	AgCl	NaBr	AgBr	NaI	AgI
d, Å	2,81	2,77	2,98	2,88	3,23	2,99
Относительная сжимаемость	1	0,57	1,21	0,66	1,68	0,99

35) Из изложенного в основном тексте следует, что LiF может служить «ослабленной моделью» MgO (энергия кристаллической решетки первого из этих соединений равна 247, а второго — 942 *ккал/моль*). Подобными же ослабленными моде-

лями являются BeF_2 (т. пл. 821 °С) по отношению к SiO_2 (т. пл. 1723 °С), CaF_2 (т. пл. 1414 °С) по отношению к CeO_2 (т. пл. 2200 °С), Li_2BeF_4 (т. пл. 455 °С) по отношению к Mg_2SiO_4 (т. пл. 1890 °С) и т. д.

36) Влияние на температуры плавления изменения поляризующей активности катиона, обусловленного изменением его радиуса, может быть хорошо прослежено на галоидных солях щелочных металлов. В соответствии с излагавшимся выше, температуры плавления солей любого заданного аниона при отсутствии односторонних деформаций в кристалле должны были бы по мере уменьшения радиуса катиона, т. е. по ряду Cs^+—Li^+, закономерно возрастать. Однако по тому же ряду быстро усиливается поляризующее действие катионов, в связи с чем должно происходить понижение температур плавления. В результате сочетания обоих факторов и получается действительная зависимость, показанная на рис. XIII-72. На трудно деформируемый F^- ионы Na^+—Cs^+ односторонне поляризующего влияния почти не оказывают, и поэтому изменение температур плавления в ряду NaF—CsF идет приблизительно так, как оно и должно было бы идти при учете изменения только радиуса катиона. Напротив, ион Li^+ уже заметно деформирует F^-, вследствие чего температура плавления LiF лежит значительно ниже, чем то отвечает радиусу Li^+. На легче деформируемые ионы Cl^- и Br^-, помимо Li^+, заметное влияние начинает оказывать и Na^+. В случае еще легче деформируемого I^- это влияние Na^+ уже настолько велико, что температура плавления NaI лежит ниже, чем KI (ср. XI § 4 доп. 28). Таким образом, усиление односторонних деформаций в кристалле могло бы при замене I^- на еще легче деформируемые анионы привести в конце концов к полному перевертыванию ряда температур плавления по сравнению с отвечающим учету только изменения радиусов. Близкая к этой закономерность наблюдается у перренатов щелочных металлов:

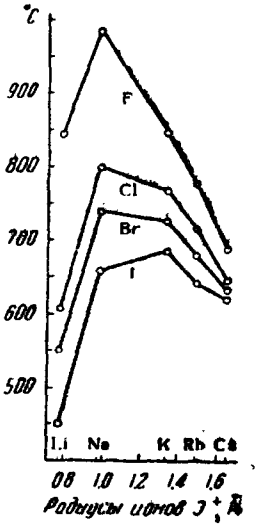


Рис. XIII-72. Температуры плавления щелочных галидов.

$LiReO_4$	$NaReO_4$	$KReO_4$	$RbReO_4$	$CsReO_4$
426	414	555	598	616° С

37) Если температура плавления качественно характеризует легкость перехода вещества из твердого состояния в жидкое, то температура кипения подобным же образом характеризует легкость перехода вещества из жидкого в газообразное состояние, т. е. его летучесть. Так как при испарении выделяются в основном отдельные молекулы, нагревание расплавленной соли обусловливает, очевидно, дальнейшее приближение ее внутренней структуры к молекулярному типу. Образующиеся в результате взаимной деформации ионов их односторонне стянувшиеся пары (в простейшем случае бинарных соединений) и улетучиваются затем в виде отдельных молекул. Но в процессе испарения каждая такая пара должна преодолеть действующее на нее со стороны жидкости притяжение соседних пар, последнее же тем сильнее, чем больше заряды ионов и меньше их радиусы. Поэтому при одинаковом типе соединения летучесть возрастает по мере уменьшения зарядов ионов. Так, температура кипения MgO лежит при 3600 °С, а LiF — при 1681 °С.

Влияние изменения радиусов и деформационного взаимодействия ионов может быть опять-таки хорошо прослежено на примере щелочных галидов. Как видно из рис. XIII-73, общий характер действия обоих факторов весьма похож на имеющий место для температур плавления. Интересным отличием является минимум значения для CsF, обусловленный, по-видимому, деформацией Cs^+ ионом F^-.

38) Связанное с испарением соли усиление односторонней деформации ее ионов отчетливо проявляется в сокращении ядерных расстояний по сравнению с характерными

для кристалла. Хорошим примером может служить приводимое ниже сопоставление данных для галогенидов Rb^+ и Tl^+:

Соли Rb^+	Ядерное расстояние в парах, Å	Δ, Å	Сумма ионных радиусов, Å	Δ, Å	Ядерное расстояние в парах, Å	Соли Tl^+
RbCl	2,79	0,51	3,30	0,82	2,48	TlCl
RbBr	2,94	0,51	3,45	0,83	2,62	TlBr
RbI	3,18	0,51	3,69	0,88	2,81	TlI

39) Наступление для некоторых веществ термической диссоциации еще до достижения ими температуры кипения или даже плавления указывает, по-видимому, на особый характер взаимодействия между ионами. В то время как обычно деформации иона сводится к простому смещению большего или меньшего числа электронных орбит его внешнего слоя без изменения характеризующих эти орбиты квантовых чисел (непрерывная деформация), здесь должно происходить как бы вытягивание отдельных орбит из внешней электронной оболочки аниона, сопровождающееся коренным изменением их квантовой характеристики (прерывная деформация). Оба случая схематически показаны на рис. XIII-74. При односторонней непрерывной деформации аниона (*А*) общий эффект может быть грубо представлен смещением всей его внешней электронной оболочки к катиону, а в случае прерывной (*Б*) — лишь отдельных орбит, но зато смещением значительно бо́льшим.

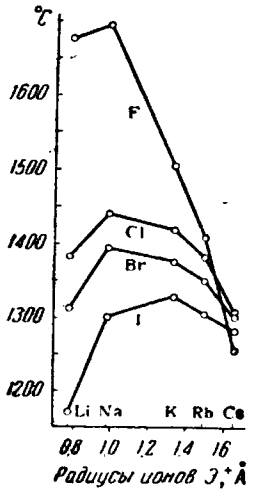


Рис. XIII-73. Температуры кипения щелочных галидов.

Сама по себе величина возникающего в ионе при деформации диполя может быть меньше или больше либо в том, либо в другом случае. Поэтому вопрос о непрерывном или прерывном характере деформации и не является важным при рассмотрении таких свойств веществ, которые стоят в связи с величиной общей поляризации иона. Напротив, для всех тех свойств, которые связаны с квантовыми перескоками электронов (как, в частности, термическая диссоциация галоидных солей), он приобретает существенное значение.

В то время как взаимное отталкивание электронных оболочек ограничивает приближение одного иона к другому известным расстоянием, для отдельной электронной орбиты деформируемого иона внешняя электронная оболочка поляризующего иона непреодолимым препятствием отнюдь не является. Но раз внедрившийся в нее электрон подпадает под действие уже не внешнего, избыточного заряда иона, а значительно большего эффективного заряда его ядра. Если действие это достаточно велико, должен последовать окончательный отрыв электрона от аниона и переход его к катиону.

Непрерывный или прерывный характер деформации зависит как от свойств самих взаимодействующих ионов, так и от внешних условий. В частности, вполне возможен случай, когда при достижении определенной степени непрерывной деформации последняя скачкообразно переходит в прерывную, причем переход этот наступает тогда, когда общая односторонняя поляризация иона оказывается еще недостаточной для того, чтобы создать возможность плавления (или кипения) вещества. Результатом в подобном случае и будет термическая диссоциация еще до достижения точки плавления (или кипения). По термической диссоциации неорганических соединений имеется монографии *.

40) Действительной причиной усиления контраполяризации при нагревании является не изменение силовых полей металла и образующего анион металлоида, а стушевывание различий в их поляризующем действии на кислород вследствие усиления колебательного движения ионов. В результате распределение ионов O^{2-} между металлом и образующим анион металлоидом становится по мере повышения температуры все более равномерным, что и приводит в конце концов к распаду соли на окисел металла и окисел металлоида. Достаточная для наступления такого распада равномерность распределения ионов O^{2-} будет достигнута при тем более низкой температуре, чем менее металл отличается по своим поляризационным свойствам от образующего анион металлоида, т. е. чем более сильным поляризующим действием этот металл обладает.

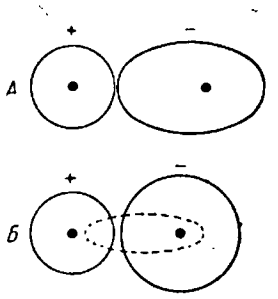


Рис. XIII-74. Схема непрерывной (*А*) и прерывной (*Б*) деформации.

41) Хотя изложенное в основном тексте и относится непосредственно только к солям простейшего типа АБ (т. е., например, к нитратам одновалентных металлов, сульфатам двухвалентных и т. д.), однако общий характер закономерностей остается тем же и при переходе к солям типа $АБ_2$, $АБ_3$ и т. д. Хорошим примером усложненного случая может служить изменение термической устойчивости карбонатов щелочных металлов (см. рис. XIII-27), причем отступление солей Rb^+ и Cs^+ от нормального ряда связано, вероятно, с собственной деформацией этих катионов, вследствие чего усиливается и их поляризующее действие. Для сравнения интересно отметить, что над Ag_2CO_3 давление CO_2 достигает одной атмосферы уже при 218° С. Близкое к случаю карбонатов аномальное изменение термической устойчивости ($Li < Na > K > Rb > Cs$) было установлено для молибдатов и вольфраматов щелочных металлов. Являющееся редким исключением полное обращение рядов наблюдается у уранатов M_2UO_4 (XI § 7 доп. 29).

42) Очевидно, что даже при полном отсутствии контраполяризации нагревание соли какой-нибудь кислородной кислоты должно в конце концов привести к термическому распаду аниона вследствие усиления односторонних деформаций в нем самом. Основной причиной такого распада будет, следовательно, собственная термическая неустойчивость аниона. Близкие к этому случаи мы и имеем, по-видимому, у солей сравнительно слабо поляризующих щелочных (и щелочноземельных) металлов и таких анионов, как NO_3^- и ClO_4^-, где термический распад идет с отщеплением от аниона кислорода.

43) В близкой связи с изложенным стоит вопрос о химизме действия таких часто применяемых при практическом проведении окислительно-восстановительных процессов катализаторов, как соли Ag^+ и т. п. С развивавшейся в основном тексте точки зрения оно может быть обусловлено резкой контраполяризацией анионов окислителя. Что такая контраполяризация бывает иногда очень значительна (больше, чем у H^+), вытекает из следующих данных по константам кислотной диссоциации: $HOH - 2 \cdot 10^{-16}$, $AgOH - 8 \cdot 10^{-13}$, $HSH - 1 \cdot 10^{-7}$, $AgSH - 5 \cdot 10^{-6}$. Весьма вероятно, что подобная же контраполяризация молекул поверхностью катализатора играет важную роль во многих случаях гетерогенного катализа.

44) Необходимое для отчетливого проявления окислительных свойств уменьшение устойчивости аниона может быть достигнуто также при помощи нагревания. Поэтому нейтральные соли многих кислородных кислот (KNO_3, $KClO_3$ и т. п.), не будучи в растворах типичными окислителями, становятся таковыми при высоких температурах (в расплавах).

45) Как известно, «белый» свет (например, солнца) является смешанным, что может быть непосредственно доказано разложением его на составляющие цвета при

---

* Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1969. 574 с.

помощи стеклянной призмы (рис. II-9). Если какое-либо тело пропускает лучи видимой части спектра (т. е. с длиной волны 400—700 *ммк*), мы называем его прозрачным, если оно их не пропускает, — непрозрачным. Прозрачное тело, хорошо пропускающее все лучи видимого спектра (например, обычное стекло), будет представляться нам бесцветным, непрозрачное тело, хорошо отражающее их (например, обычная бумага), — белым. По отношению к белым телам часто также применяют термин «бесцветный».

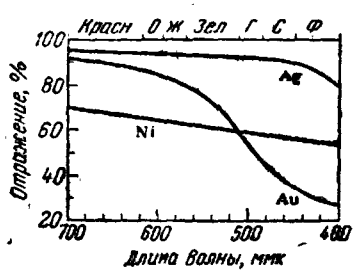


Рис. XIII-75. Отражение света металлами.

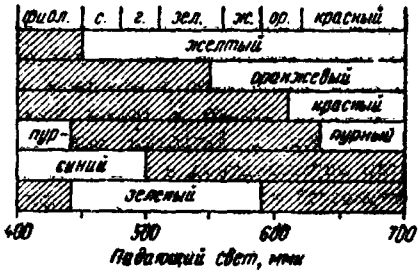


Рис. XIII-76. Области поглощения и видимый цвет вещества.

Если тело полностью задерживает (поглощает) все падающие на него лучи видимого спектра, оно представляется нам черным. Когда такое поглощение неполное, но приблизительно равное для отдельных лучей видимого спектра, тело кажется окрашенным в тот или иной оттенок серого цвета. Последнее характерно, в частности, для большинства металлов, причем хорошо отражающие свет приобретают тем самым «металлический блеск» (наблюдающийся, однако, лишь при достаточно гладкой поверхности). Например, серебро (рис. XIII-75) блестит гораздо сильнее никеля, хотя общий характер отражения у обоих этих металлов приблизительно одинаков и оба они имеют в порошкообразном состоянии серый цвет.

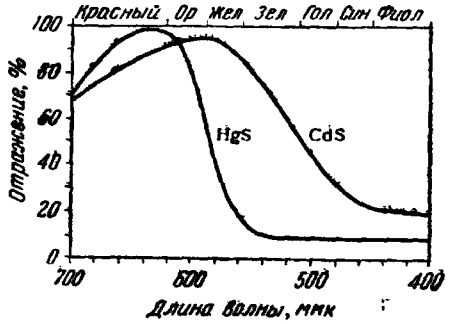


Рис. XIII-77. Кривые цветности.

Наряду с рассмотренными выше вполне возможны случаи, когда отдельные лучи поглощаются телами неодинаково. В результате такого избирательного поглощения лучей некоторой части спектра происходит как бы их вычитание из падающего на тело света (рис. XIII-76). Остающиеся (проходящие насквозь или отражающиеся) лучи, комбинируясь друг с другом, придадут в подобных случаях телу некоторую цветную окраску. Из металлов это характерно, в частности, для золота. Другими примерами могут служить приведенные на рис. XIII-77 кривые цветности для CdS и HgS (природной киновари). Как видно из рисунка, оба соединения сильно поглощают лучи фиолетовой части спектра и значительно слабее — красной. В результате комбинирования отраженных лучей общая окраска CdS оказывается оранжево-желтой, а HgS — оранжево-красной.

46) Тот или иной кажущийся цвет окрашенного вещества зависит не только от его собственных оптических свойств, но и от свойств человеческого глаза (рис. XIII-18). Поэтому, например, золото кажется нам желтым, тогда как, судя по его собственным оптическим свойствам (рис. XIII-75), оно должно было бы быть скорее оранжево-красным. Кроме того, цвет окрашенных твердых веществ иногда существенно изменяется по мере их измельчения. Например, сравнительно крупнозернистая окись ртути имеет красную окраску, а очень мелкозернистая — желтую. Этим же обусловлено часто

наблюдающееся несовпадение цвета одного и того же вещества в крупнокристаллическом и порошкообразном состояниях.

47) Как следует из изложенного выше, для окрашенных веществ характерно сильное поглощение лучей той или иной части видимого спектра. Соответствующая этому окраска видна из приводимого сопоставления взаимно дополнительных цветов:

фиолетовый	синий	голубой	сине-зеленый	зеленый
зеленовато-желтый	желтый	оранжевый	красный	пурпурный

Следует отметить, однако, что та или иная окраска вещества часто возникает за счет комбинированного поглощения лучей различных частей видимого спектра (рис. XIII-76).

Так как черный (и серый) цвет также является результатом поглощения лучей видимого спектра, к окрашенным следует отнести и черные тела. Все вещества могут быть таким образом грубо разбиты на две категории: *бесцветные* и *окрашенные*. Для первых характерно отсутствие сколько-нибудь значительного поглощения лучей в области видимого спектра, для вторых — его наличие.

48) По теории строения атомов (III § 4) поглощение света вызывает перескок некоторой части электронов освещаемого вещества на менее энергетически выгодные орбиты. Важно, что последующее возвращение электронов на исходные орбиты обычно сопровождается выделением уже не лучистой, а тепловой энергии. Поэтому и получается эффект «вычитания» поглощенных лучей из общего падающего светового потока.

Очевидно, что перескок электронов должен осуществляться тем легче, чем меньше у данного вещества различие энергетических уровней заполненных и ближайших свободных орбит. Если оно велико, то заполненные орбиты устойчивы и перескок может произойти лишь за счет лучей со значительной энергией, например ультрафиолетовых, которые только и будут поглощаться в подобных случаях. Так как даже самые внешние орбиты электронов обычно оказываются устойчивыми, область поглощения подавляющего большинства веществ лежит в ультрафиолетовой части спектра (например, для I' в интервале 170—250 *ммк*) и они представляются нам бесцветными.

Обусловливающий появление окраски сдвиг поглощения в видимую часть спектра должен, следовательно, наступить тогда, когда устойчивость отдельных электронных орбит соединения оказывается по тем или иным причинам достаточно ослабленной (разность энергий занятых и свободных энергетических уровней должна лежать приблизительно в интервале 70—40 *ккал/г-атом*).

49) Среди благоприятствующих появлению цветности факторов большое значение имеет, по-видимому, н е з а к о н ч е н н о с т ь того или иного электронного слоя в атоме. Так, зеленая окраска производных Pr^{3+} (как и характерные цвета соединений некоторых других лантанидов), вероятнее всего, непосредственно связана с незаконченностью его второго снаружи электронного слоя (20 электронов). Существенную роль подобная незаконченность (в данном случае уже внешнего слоя) должна играть и при возникновении цветности таких соединений, как производные Cr^{3+}, Mn^{2+} и т. п.

В непосредственной связи с нею стоит, вероятно, и часто наблюдающаяся интенсивная окраска соединений н и з ш и х валентностей элемента при бесцветности аналогичных производных высшей. Примерами могут служить приводимые ниже ряды:

$TiCl_4$	$TiCl_3$	$TiCl_2$	$ZrCl_4$	$ZrCl_3$	$ZrCl_2$
бесцветный	фиолетовый	черный	бесцветный	коричневый	черный
VF_5	VF_4	VF_3	$InBr_3$	$InBr_2$	$InBr$
бесцветный	желтый	желтый	бесцветный	желтоватый	красный

Поглощение лучей видимого спектра в подобных случаях связано, по-видимому, со сравнительной неустойчивостью орбит неиспользованных валентных электронов соответствующих катионов.

Обратное положение — окрашенность соединения высшей валентности (с законченным электронным слоем у катиона) при бесцветности аналогичного производного

низшей — наблюдается обычно лишь тогда, когда высшая валентность оказывается малоустойчивой. Напрямер, $PbCl_2$ бесцветен, а $PbCl_4$ имеет желтый цвет. Вероятной причиной возникновения окраски является оттягивание отдельных электронных орбит Cl^- свинцом, настолько сильное, что $PbCl_4$ легко разлагается с отщеплением Cl_2 уже при обычных условиях.

50) Особое значение имеет нечетность общего числа внешних электронов молекулы. Действительно, соединения этого типа за очень немногими исключениями (например, NO — 11 электронов) оказываются окрашенными. Так, ClO_2 (19 электронов) — зеленовато-желтого цвета, NO_2 (17 электронов) — бурого и т. д. При устранении такой нечетности обычно исчезает и окраска. Например, при димеризации NO_2 образуется бесцветная N_2O_4.

51) Весьма часто возникновение (или усиление) цветности наблюдается в тех случаях, когда рассматриваемая система содержит какой-либо элемент в его различных валентных состояниях. Так, смесь бесцветных $SbCl_3$ и $SbCl_5$ имеет темно-коричневую окраску, смесь бесцветной $Ce(OH)_3$ и желтой $Ce(OH)_4$ — сине-фиолетовую, а если смешать солянокислые растворы CuCl (бесцветный) и $CuCl_2$ (зеленый), то получается жидкость, интенсивно окрашенная в темно-коричневый или черный цвет. Особенно показательным примером являются вольфрамовые бронзы (VIII § 5 доп. 44).

Сам по себе электронный обмен между атомами одного и того же элемента в системе $Э^{n+} + e + Э^{n+}$ не связан с энергетическими эффектами. Однако несколько различное окружение обоих атомов создает тот энергетический барьер, уровень которого может находиться в пределах энергии лучей видимого спектра. Следует отметить, что изменение позиций атомов происходит несравненно медленнее ответственных за возникновение цветности электронных переходов.

52) Важным фактором, способным обусловить цветность твердых неорганических соединений, является наличие вакансий в их решетках (XII § 2 доп. 13). Если энергия перехода электрона с аниона на вакансию находится в пределах оптического диапазона, то результатом и является возникновение цветности. Вероятно, например, что именно такого происхождения окраска окислов тяжелых щелочных металлов (§ 1 доп. 56).

53) Так как орбиты с высокими энергетическими уровнями деформируются легче орбит с низкими, поляризация сближает те и другие, способствуя тем самым возникновению цветности соединений. Для выяснения характера влияния на нее деформации электронных оболочек рассмотрим вероятные причины появления окраски безводных галидов меди:

CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuI_2
бесцветная	желтая	черная	не существует

Здесь ион Cu^{2+} оттягивает к себе отдельные электронные орбиты анионов, и притом тем сильнее, чем выше их деформируемость. Поэтому при бесцветности CuF_2 оба следующие галогенида оказываются уже окрашенными. В случае CuI_2 уменьшение устойчивости орбиты одного из электронов заходит настолько далеко, что он полностью переходит обратно к Cu^{2+}, из-за чего иодная медь и не может существовать при обычных условиях.

54) Изменение радиуса по ряду аналогичных катионов сказывается различно в зависимости от их структуры. Обычно наблюдается, что возникновению окрашенных соединений 8-электронных ионов благоприятствует переход в подгруппе снизу вверх, а 18-электронных ионов — сверху вниз. Примером может служить приводимое ниже сопоставление для элементов подгрупп титана (8-электронные оболочки) и галия (18-электронные оболочки):

$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiI_4	$InCl_3$	$InBr_3$	InI_3
бесцветный	*желтый*	*красный*	бесцветный	бесцветный	*желтый*
$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4	$TlCl_3$	$TlBr_3$	TlI_3
бесцветный	бесцветный	*коричневый*	бесцветный	*желтый*	*черный*

Налнчне подобной закономерности вполне согласуетсн с развнвавшнмися в основном тексте представленнями о различном характере нзменення полярнзационного взанмодействия в зависнмостн от раднуса 8- н 18-электронных нонов.

55) Интересный пример влняния на цветность полярнзацнн протоном дает хнмня технецня: аннон TcO_4^- бесцветен, тогда как молекула $HTcO_4$ нмеет темно-красную окраску. Из аналогов Tc у марганца окрашен уже сам аннон MnO_4^-, тогда как у рення бесцветна н молекула $HReO_4$.

56) Хотя деформацня анионов катионамн нмеет гораздо более важное значеине для цветностн, чем обратный процесс, однако прн достаточно сильной поляризацни катиона с незакончennой внешней оболочкой «цветным» может оказаться одни нз его собствеиных электронов. Такого, по-вндимому, происхождення окраска фторндов в прнводнмых ниже рядах:

CrF_2	$CrCl_2$	$CrBr_2$	CrI_2	NpF_3	$NpCl_3$	$NpBr_3$	NpI_3
зеленый	бесцв.	бесцв.	красный	пурпурн.	бесцв.	зеленый	коричн.

57) Так как смещенне полос поглощення в вндимую область обычно идет из ультрафнолетовой, смена возннкающнх прн нагреванни бесцветного соеднненя окрасок чаще всего следует ряду: желтая — оранжевая — красная — черная (ср. рнс. XIII-76). То же, в общем, относнтся и к нзмененню цветности окрашенных веществ. Напрнмер, для SmI_3 между обычной температурой н 700 °C нмеем следующне переходы: желтый — оранжевый — красный — корнчневый — черный.

58) В тех случаях, когда переходы окраскн связаны с возникновеннем новых полиморфных моднфнкаций, онн пронсходят прн определенных температурах (точках перехода). Примерамн могут служнть прнводнмые ннже соединения:

	SbI_3	InCl	HgI_2	TlI	$NbCl_5$
Цвет прн обычных условиях	красный	желтый	красный	желтый	белый
Цвет прн нагреванни	желтый	красный	желтый	красный	желтый
Точка перехода, °C	114	120	131	168	183

59) Переменой цвета некоторых веществ при нзменеинн температуры можно воспользоваться для изготовления теплочувствительных красок. В основе наиболее известной нз них лежит комплексная соль $Ag_2[HgI_4]$, осаждающаяся прн взанмодействнн растворов $AgNO_3$ н $K_2[HgI_4]$. Ярко-желтый цвет $Ag_2[HgI_4]$ около 50 °C нзменяется на оранжево-красный, а охлажденне сопровождается восстановленнем первоначальной окраскн. Подобный же цветовой переход (красный $\rightleftarrows$ черный) происходнт у $Cu_2[HgI_4]$ около 70 °C. В обонх случаях он обусловлен нзмененнем полярнзацнонного взаимодействня ионов нз-за перестройкн крнсталлнческой решетки.

60) Влнянне структуры внешней электронной оболочкн катнона на гндролнз солей наглядно выявляется прн сопоставленнн констант диссоцнацнн по схеме $[Э(OH_2)_6]^{\cdots} \rightleftarrows [Э(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ для некоторых трехвалентных элементов: Al — $1 \cdot 10^{-5}$, Cr — $1 \cdot 10^{-4}$, Ga — $4 \cdot 10^{-4}$. Как вндно нз этнх данных, прн блнзкнх значеннях раднусов всех трех $Э^{3+}$ (0,57—0,64—0,62 Å) гндролнз усилнвается от 8-электронной (Al) через незаконченную (Cr) к 18-электронной оболочке (Ga). Он растет параллельно с ростом поляризующего действня рассматрнваемых катнонов (доп. 15).

61) Изученне продуктов гндролнза ннногда позволяет эксперимснтальяо установить характер полярнзацнн отдельных атомов в молекуле. Напрнмер, реакцни взаимодействня с водой NF_3 и NCl_3 протекают по схемам $2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$ и $NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$. Отсюда следует, что в молекуле NF_3 азот полярнзован положнтельно, галонд — отрнцательно, а в молекуле NCl_3, наоборот. Подобным же образом нитрнды серы дают прн гндролнзе NH_3 н кнслородные кислоты серы, а сульфиды фосфора, наоборот, H_2S н кнслородные кнслоты фосфора. Следовательно, сера по отношенню к азоту полярнзована положительно, а по отношенню к фосфору — отрицательно. Имея также в внду, что галондные ее пронзводные прн гндролнзе всегда дают галондоводородную кислоту н кнслородные соеднненя серы, можно

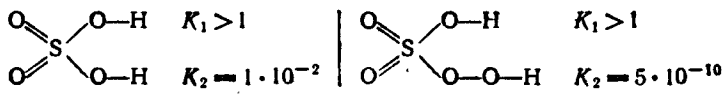
расположить все затронутые здесь элементы в следующий ряд: P, S, Br, Cl, N, F. При соединении друг с другом элементов этого ряда отрицательно поляризуется тот, который стоит в нем правее (ср. III § 5 доп. 13).

Примером использования такого подхода может служить выяснение взаимного положения в ряду электросродства таких близких по металлоидной активности элементов, как P, Se и Te. Из опыта известно, что во влажном воздухе селенид фосфора выделяет H_2Se, а теллурид — PH_3. Следовательно, теллур располагается левее фосфора, а селен правее его.

62) Так как H^+ способен проникать внутрь электронной оболочки аниона, сила кислот зависит, строго говоря, не от поляризующего действия анионов в обычном смысле, а от поверхностной плотности отрицательного заряда на них (V § 5 доп. 7). Однако обе характеристики тесно связаны друг с другом и изменяются однотипно. Поэтому для единообразия трактовки данное уточнение в основном тексте не оттеняется.

63) На заре развития электронных представлений в химии Коссель объяснил изменение силы кислот в ряду $HF < HCl < HBr < HI$ ослаблением чисто электростатического (кулоновского) взаимодействия H^+ с анионом по мере увеличения его размера. Тогда это послужило одним из наиболее наглядных и убедительных доказательств применимости модели жестких ионов. Данный исторический прямер поучителен в том смысле, что хорошее на первый взгляд объяснение природной закономерности отнюдь не гарантирует правильность примененной трактовки.

64) При передаче по цепи поляризационное взаимодействие быстро затухает. Хороший пример дает сопоставление вторых констант диссоциации серной и мононадсерной кислот:



Таким образом, замена H^+ на гораздо сильнее поляризующую S^{+6} в HOH ($K_1 = 2 \cdot 10^{-16}$) сказывается очень резко, тогда как в HOOH ($K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$) — сравнительно мало.

65) Непосредственной причиной падения кислотности гидроокисей по мере роста гидратации их центрального атома является ослабление его поляризующего действия на каждую из присоединенных молекул воды вследствие увеличения их числа. Это наглядно проявляется, например, на производных рения: в то время как $HReO_4$ сильно диссоциирована, H_3ReO_5 является кислотой более слабой, чем угольная.

66) В разбавленных растворах солей и катион, и анион гидратированы большим числом молекул воды, что по предыдущему ведет к ослаблению деформации каждой из них. Индивидуальные различия поляризующего действия ионов оказываются поэтому более или менее сглаженными. Например, разбавленные растворы и LiI, и CsF показывают нейтральную реакцию на лакмус, хотя поляризующее действие Li^+ сильнее, чем I^-, а поляризующее действие Cs^+ слабее, чем F^-.

По мере повышения концентрации раствора происходит уменьшение числа гидратирующих ионы молекул воды, сопровождающееся усилением деформации каждой из них. Индивидуальные особенности ионов начинают при этом проявляться все более резко: достаточно концентрированные растворы LiI показывают уже отчетливо выраженную кислую реакцию, а растворы CsF — щелочную. Из других галогенидов щелочных металлов кислую реакцию в концентрированных растворах показывают также LiBr, LiCl и NaI, а щелочную — RbF и KF. Так, 25%-ный раствор KF имеет pH = 8,6.

67) Для константы кислотной диссоциации гидратированного иона лития по схеме $[Li(OH_2)_4]^+ \rightleftarrows [Li(OH_2)_3OH] + H^+$ дается значение $7 \cdot 10^{-8}$. Очевидно, что для натрия оно должно быть меньше, а для калия — еще меньше. Именно таким снижением концентрации водородных ионов по ряду Li^+ (0,78 Å) — Na^+ (0,98 Å) — K^+ (1,33 Å) и обусловлено повышение в том же ряду устойчивости водных растворов боранатов $ЭBH_4$ (XI § 1 доп. 101).

68) Так как для амфотерных гидроокисей ЭОН приблизительно в одинаковой степени возможны и основная, и кислотная диссоциация, обе схематически показанные ниже реакции

$$ЭО + H_2O \longrightarrow ЭО \cdot H_2O \longrightarrow [ЭОН]^+ + OH^-$$
$$H_2O + ЭО \longrightarrow H_2O \cdot ЭО \longrightarrow H^+ + [НОЭО]^-$$

должны быть для них близки по вероятности своего протекания. Но первая из них основана на поляризации молекулы воды ионом O^{2-}, вторая — ионом $Э^{2+}$. Поэтому, казалось бы, можно ожидать, что амфотерность должна иметь место тогда, когда ионы O^{2-} и $Э^{2+}$ близки по своему поляризующему действию.

Наиболее похож в этом отношении на O^{2-} (8 электронов, 1,32 Å) ион Sr^{2+} (8 электронов, 1,27 Å). Однако SrO дает гидроокись, являющуюся типичным основанием. Следовательно, ион O^{2-} поляризует молекулу воды гораздо сильнее, чем Sr^{2+}. Напротив, приблизительно равным ему по результатам поляризации оказывается в данном случае такой сильно поляризующий ион, как, например, Zn^{2+} (18 электронов, 0,83 Å). Таким образом, опыт показывает, что амфотерность гидроокиси наблюдается лишь тогда, когда ион $Э^{2+}$ в окиси является значительно сильнее поляризующим, чем ион O^{2-}.

Это кажущееся противоречие снимается, если учесть положение диполя в молекуле воды (рис. V-40). Так как он относительно ее центра смещен ближе к краю положительным концом, естественно, что при равном поляризующем действии аниона и катиона (например, O^{2-} и Sr^{2+}) общая поляризация молекулы воды оказывается в первом случае гораздо больше, чем во втором. Для выравнивания обоих эффектов необходимо иметь катион, значительно сильнее поляризующий, чем заданный анион. Это мы и имеем, например, у Zn^{2+}.

69) Взаимодействие нерастворимых в воде окислов с кислотами и щелочами может быть соответственно выражено следующим образом:

$$ЭО + H^+ \longrightarrow [ЭОН]^+ \quad и \quad [ЭОН]^+ + H^+ \longrightarrow [Э \cdot OH_2]^{2+}$$
$$ОЭ + OH^- \longrightarrow [ОЭОН]^- \quad и \quad [ОЭОН]^- + OH^- \longrightarrow [ОЭО]^{2-} + H_2O$$

Из этих схем видно, что характер обоих процессов различен.

Первый из них заключается в последовательном внедрении H^+ в ион O^{2-}, результатом чего является превращение молекулы окисла в гидратированный ион Э$^{\cdot\cdot}$ и тем самым ее растворение. Но подобное внедрение должно быть тем более затруднено, чем сильнее поляризован ион O^{2-} в окисле (ср. рис. XIII-56, *В*). Поэтому можно ожидать, что по мере усиления поляризующего действия катионов производные от них основные окислы будут все труднее растворяться в кислотах. Действительно, такие окислы, как Al_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2 и т. п., в кислотах почти нерастворимы.

Растворение в щелочах обусловлено, напротив, присоединением OH^- к иону $Э^{2+}$ с последующим отщеплением H^+. Чем сильнее поляризующее действие $Э^{2+}$ и больше концентрация OH^-, тем, очевидно, такое растворение должно происходить легче. Особенно благоприятные условия создаются при сплавлении со щелочами, чем обычно и пользуются для перевода в растворимое состояние таких окислов, как SnO_2, SiO_2 и т. п.

70) Разрыв аналогии некоторых свойств между V^{V}, Cr^{VI}, Mn^{VII} и P^{V}, S^{VI}, Cl^{VII} непосредственно связан, вероятно, с неодинаковыми возможностями тех и других при присоединении электрона. Как видно из рис. XIII-78, у V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, помимо уровня 4*s* (аналогичного уровню 3*s* для P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+}), имеется глубже лежащий уровень 3*d*. По-видимому, этот глубокий уровень доступен для электронов, но не для анионов (ср. доп. 39). Поэтому на свойствах, обусловленных взаимодействием ионов (например, кислотности гидроокисей), разрыв последовательности при рассматриваемом переходе не наблюдается. Напротив, те свойства, на которых он наблюдается, прямо или косвенно связаны с присоединением к $Э^{n+}$ электронов.

71) Схематически показанный на рис. XIII-63 переход ионной структуры в неполярную отвечает наиболее обычному («нормальному») изменению характера химической связи по мере усиления взаимной деформации образующих соединение частиц. Вместе с тем он не является единственно возможным. Так, уже при рассмотрении термической диссоциации галоидных солей отмечалось, что усиление деформации одного иона другим может приводить к полному одностороннему перетягиванию электрона и связанному с этим распаду соединения. С другой стороны, вполне возможны (и иногда действительно наблюдаются) случаи, когда в результате наличия сильно выраженных деформаций орбиты отдельных электронов оказываются хотя и принадлежащими приблизительно в равной степени обоим ядрам, но лишь весьма слабо связанными с ними. По мере усиления деформации здесь, следовательно, имеет место переход ионной связи в металлическую. Примером может служить ряд $CuSO_4$—CuO—CuS—CuSe—CuTe, в котором $CuSO_4$ представляет собой типичное ионное соединение, CuTe — типичный металл, а остальные члены ряда образуют переход между обоими состояниями.

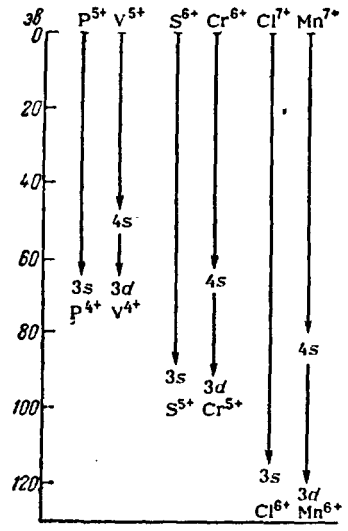


Рис. XIII-78. Энергии присоединения электрона ионами.

72) Другой хороший пример перехода ионной связи в металлическую дают некоторые твердые вещества, обладающие кристаллической структурой, характерной, в частности, для соединения Ni с As. Как видно из рис. XIII-79, структура эта, подобно типу NaCl, характеризуется координационным числом 6, причем, однако, расстояния от данной частицы до окружающих ее частиц другого элемента не вполне одинаковы (4 из них расположены несколько ближе, чем 2 другие). Образование кристаллической структуры типа NiAs связано с заметным уменьшением расстояний в решетке по сравнению с суммой эффективных радиусов ионов. Например, для FeS имеем $d = 2{,}45$ Å вместо $0{,}83 + 1{,}74 = 2{,}57$ Å.

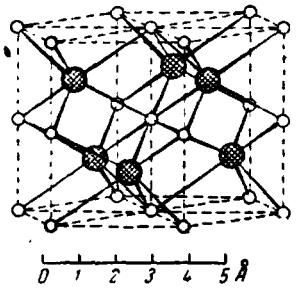


Рис. XIII-79. Кристаллическая структура N : As.

Необходимым условием возникновения структур типа NiAs является одновременное наличие в бинарном соединении сравнительно большого и легко деформируемого аниона наряду с катионом, характеризующимся незаконченностью внешнего электронного слоя. Значительную роль играет, однако, и поляризующее действие катиона (усиливающееся с уменьшением его радиуса), как это видно, например, из приводимого ниже перехода структур:

Ионы	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Mn^{2+} (0,91 Å)	NaCl	NaCl	NaCl	NiAs
Fe^{2+} (0,83 Å)	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs

Аналогично Fe^{2+} ведут себя Co^{2+} (0,82 Å) и Ni^{2+} (0,78 Å), между тем как соответствующие соединения близких к ним по радиусам катионов с законченными внешними оболочками (например, Mg^{2+} — 0,78 Å и Zn^{2+} — 0,83 Å) кристаллизуются в решетках типа NaCl или ZnS.

Переход от структуры NaCl к структуре NiAs сопровождается резким изменением свойств кристалла. Вместо веществ прозрачных или просвечивающих и практически не проводящих электрического тока получаются вещества непрозрачные, похожие по внешнему виду на металлы и отличающиеся сравнительно хорошей электропроводностью. Интересно то, что в кристалле, например, FeS можно заменить часть атомов железа на равное число атомов серы без изменения структуры кристалла и его устойчивости. Хотя природа структурных элементов решеток типа NiAs точно не установлена, однако сами по себе решетки эти дают характерный пример перехода ионной связи в металлическую (или одновременного сочетания обоих видов связи).

XIV

Элементы триад

26		27		28	
Fe	2 14 8 2	Co	2 15 8 2	Ni	2 16 8 2
55,847		58,9332		58,71	
44		**45**		**46**	
Ru	1 15 18 8 2	Rh	1 16 18 8 2	Pd	0 18 18 8 2
101,07		102,9055		106,4	
76		**77**		**78**	
Os	2 14 32 18 8 2	Ir	2 15 32 18 8 2	Pt	1 17 32 18 8 2
190,2		192,22		195,09	

Входящие в триады 9 элементов середин больших периодов ранее объединяли под названием VIII группы периодической системы. Это было неудачно по двум основным причинам. Во-первых, такая VIII группа принципиально отличалась от всех остальных по своей структуре, так как не имела аналогов в малых периодах. Во-вторых, название VIII группы естественно должно принадлежать заканчивающим периоды элементам, т. е. инертным газам.

Исходя из наличия во внешних слоях всех рассматриваемых атомов не более двух электронов, можно ожидать, что тенденция к их дальнейшему присоединению не будет для этих атомов характерна. Элементы триад должны, следовательно, иметь только металлический характер.

Опыт показывает, что по свойствам Fe, Co и Ni довольно близки друг к другу и существенно отличаются от остальных шести элементов. Ввиду этого представляется рациональным совместное рассмотрение Fe, Co и Ni как членов семейства железа. С другой стороны, сходство многих свойств Ru — Rh — Pd и Os — Ir — Pt позволяет объединить их в семейство платиновых металлов.

§ 1. Семейство железа. Из всех трех членов данного семейства к числу наиболее распространенных элемеитов относится лишь само *железо*: на его долю приходится около 1,5% от общего числа атомов земной коры. Содержанне *кобальта* (0,001%) и *никеля* (0,003%) уже несравненно меньше.[1-9]

Бóльшая часть железа верхних слоев Земли находится в виде *кислородных* соединений, из которых наиболее важны промышленные руды этого металла — лимонит ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), гематит (Fe_2O_3) и магнетит ($Fe_2O_3 \cdot FeO$). Кроме того, скопления железа встречаются в виде минерала сидерита ($FeCO_3$), а также в соединеннях с серой и мышьяком. Для кобальта и никеля наиболее характерно совместное нахождение с последними двумя элементами (и отчасти сурьмой) в виде

минералов типа ЭS, ЭAs$_2$, ЭAsS и т. п., примерами которых могут служить пентландит (FeS·NiS) и кобальтин (CoAsS).[10]

Из элементов семейства Fe совершенно исключительное практическое значение имеет само железо, являющееся основой всей современной техники. Для характеристики его особой роли достаточно отметить, что ежегодное мировое потребление железа составляет более 500 млн. *т*.

Гораздо меньше потребление никеля и еще меньше — кобальта. Оба последних элемента используются главным образом в составе различных сплавов с другими металлами, в частности с железом.[11, 12]

Выплавка железа из руд производится в спецнальных вертикальных печах высотой до нескольких десятков метров, со стальной внешней оболочкой и внутренней обкладкой из огнеупорного кирпича. Печи эти носят название *доменных* («домны»). Производительность их доходит до 10 тыс. *т* металла в сутки.

По характеру своей работы домна (рис. XIV-1) является печью непрерывного действия. Будучи раз введена в эксплуатацию («задута»), она затем безостановочно функционирует в течение нескольких лет. Для поддержания процесса, сводящегося в основном к восстановлению железа из его окислов, сверху через колошник вводится «шихта», т. е. последовательные слои железной руды, кокса и т. н. флюсов — специальных добавок (чаще всего $CaCO_3$), необходимых для придания легкоплавкости образующемуся шлаку. Снизу через фурмы в домну все время вдувается воздух, предварительно сильно нагретый. За счет сгорания кокса температура в нижней части домны поддерживается на уровне приблизительно 1800 °С. По направлению кверху температура постепенно понижается и у колошника равна около 400 °С. Накапливающиеся на дне печи расплавленный металл и жидкий шлак периодически выпускаются через специальные отверстия. Последовательный ход доменного процесса виден из рис. XIV-1.

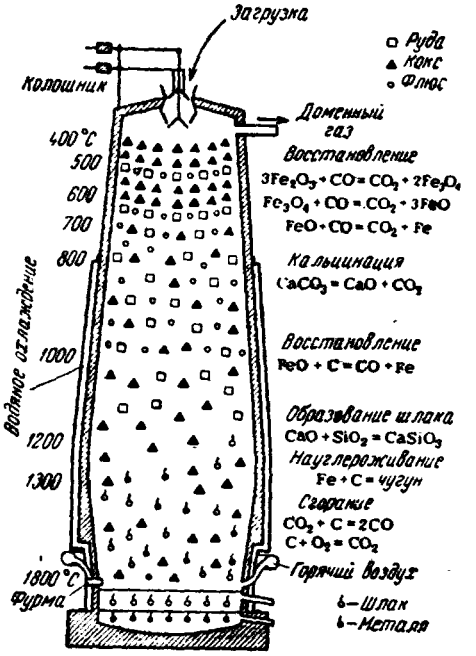


Рис. XIV-1. Схема доменного процесса.

На каждую тысячу тонн выплавляемого металла при доменном процессе расходуется около 2 тыс. *т* железной руды, 900 *т* кокса, 300 *т* известняка и 3 тыс. *т* воздуха. Помимо 1 тыс. *т* металла получается около 600 *т* шлака и 4,6 тыс. *т* доменного газа.[13–17]

Доменный металл представляет собой сплав железа с углеродом, содержащий и другие примеси, чаще всего Si, P, Mn и S. Присутствие всех этих элементов сильно влияет на механические свойства металла. Особенно важна роль углерода. При содержании последнего более 1,9% получается *чугун* (который и является конечным продуктом доменного процесса). Выплавка чугуна по СССР составила в 1972 году 92,3 млн. *т* (против 14,9 млн. *т* в 1940 г. и 4,2 млн. *т* в 1913 г.).[18]

Интервал 1,9—0,3% С отвечает различным сортам *стали*, а металл с еще меньшим содержанием углерода носит название *ковкого железа*.

Чугун тверд, но хрупок и, как правило, не поддается ковке или прокатке. Он идет главным образом для отливок тяжелых машинных частей (станин, маховых колес и т. п.). Сталь очень тверда и вместе с тем эластична. Поэтому она применяется для изготовления всех конструкций и отдельных деталей, от которых требуется особая прочность. Ковкое железо отличается своей мягкостью и легко поддается механической обработке. Из него готовят кровельное железо, проволоку, гвозди и т. д.[19]

Для понижения содержания углерода в получаемом при доменном процессе чугуне к нему обычно добавляют окислы железа и выдерживают его при высокой температуре в токе воздуха. При этом происходит выгорание углерода (а также большинства остальных примесей) и в результате образуется сталь или ковкое железо. Вводя в обычную углеродистую сталь примеси других элементов, получают различные сорта легированных сталей, удовлетворяющие самым разнообразным запросам машиностроения.

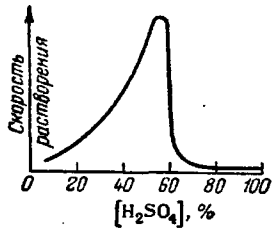


Рис. XIV-2. Взаимодействие Fe с серной кислотой.

Обычно выплавка стали превышает выплавку чугуна, что обусловлено переплавкой на сталь большого количества железного лома. Выплавка стали по СССР составила в 1972 году 126 млн. *т* (против 18,3 млн. *т* в 1940 г. и 4,2 млн. *т* в 1913 г.).[20–36]

В химически чистом состоянии железо, кобальт и никель могут быть получены восстановлением их окислов водородом или электролизом растворов солей. Все три элемента представляют собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) или серебристым (Ni) оттенком. Их константы сопоставлены ниже:

	Fe	Co	Ni
Плотность, *г/см*^{3}	7,9	8,9	8,9
Температура плавления, °C	1536	1494	1455
Температура кипения, °C	2770	2255	2140
Электропроводность (Hg = 1) . . .	10	15	14
Теплопроводность (Hg = 1)	7	8	7

Железо и никель легко куются и прокатываются. Кобальт более тверд и хрупок. В отличие от других металлов Fe, Co и Ni притягиваются магнитом.[37–66]

По химическим свойствам железо, кобальт и никель являются металлами средней активности. В отсутствие влаги они при обычных условиях заметно не реагируют даже с такими типичными металлоидами, как O, S, Cl и Br. Однако при нагревании взаимодействие со всеми ними протекает довольно энергично, особенно если металлы находятся в измельченном состоянии.[67–80]

Располагаясь в ряду напряжений между железом и оловом, Co и Ni стоят ближе к олову. Поэтому оба металла растворяются в разбавленных кислотах медленнее железа. Зависимость скорости взаимодействия Fe с серной кислотой от ее концентрации показана на рис. XIV-2. Устойчивость к действию концентрированной HNO_3 по ряду Fe — Co — Ni быстро уменьшается. Сильные щелочи на все три элемента не действуют.

По отношению к воздуху и воде кобальт, никель и химически чистое железо (в виде компактных металлов) устойчивы. Напротив, обычное, содержащее различные примеси железо под совместным действием

влаги, двуокиси углерода и кислорода воздуха подвергается *коррозии*, т. е. разъеданию с поверхности. Образующийся при этом на железных изделиях слой ржавчины состоит главным образом из водной окиси железа, по составу приблизительно отвечающей формуле $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Так как слой этот хрупок и пористый, он не предохраняет металл от дальнейшего ржавления. В результате коррозия постоянно выводит из обращения приблизительно 30% того количества Fe, которое добывается за то же время. Около $^2/_3$ этого количества возвращается производству в в виде металлолома, но $^1/_3$, т. е. 10% от всей мировой добычи, теряется безвозвратно.[81]

Основной реакцией процесса коррозии металлов при контакте их с водой или влажным воздухом является вытеснение водорода, в случае железа протекающее по схеме

$$Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + 2H$$

Помимо природы самого металла и концентрации водородных ионов скорость процесса сильно зависит от быстроты смещения равновесия этой основной реакции вправо за счет вторичных реакций, так или иначе связывающих образующиеся продукты.

Главная роль при этом обычно принадлежит растворенному в воде кислороду (из воздуха). В частности, $Fe^{\cdot\cdot}$ окисляется им до $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, а атомарный водород — до H_2O. Суммарно процесс ржавления железа может быть выражен следующим уравнением:

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 2(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$$

Для уменьшения коррозионных потерь железные изделия стараются изолировать от воды и воздуха, покрывая их слоем масляной краски или какого-либо устойчивого при обычных условиях металла. В качестве такового чаще всего пользуются цинком («оцинкованное железо») или оловом («луженое железо»). Нередко применяется также никелирование — покрытие железных изделий тонким слоем никеля. Однако все эти способы защиты оказываются действенными лишь до тех пор, пока цельность покровного слоя не нарушена. Применение их ведет таким образом не к полному устранению ржавления, а лишь к задержке его на более или менее продолжительное время.[82–93]

В своих устойчивых соединениях Fe, Co и Ni почти исключительно *двух-* и *трехвалентны*. Для железа приблизительно одинаково характерны обе эти валентности, тогда как при переходе к кобальту и особенно к никелю значение второй из них все более отступает на задний план. Производные других валентностей рассматриваемых элементов более или менее неустойчивы и имеют гораздо меньшее практическое значение.[94–161]

Кислородные соединения *двухвалентных* элементов семейства железа образуют ряд закисей общей формулы ЭО. Относящиеся сюда окислы — черная FeO, серо-зеленая CoO и зеленая NiO — практически нерастворимы в воде и щелочах, но легкорастворимы в кислотах. Водородом при нагревании они могут быть восстановлены до металла, причем легкость такого восстановления по ряду Fe — Co — Ni несколько увеличивается.[162, 163]

Отвечающие окислам ЭО гидраты закисей Fe, Co и Ni общей формулы $Э(OH)_2$ могут быть получены только косвенным путем. Все они практически нерастворимы в воде и обычно употребляемых растворах сильных щелочей, но легкорастворимы в кислотах. С химической стороны рассматриваемые гидраты характеризуются, следовательно, основными свойствами.

Общим методом получения гидроокисей $Э(OH)_2$ является взаимодействие растворов соответствующих солей Fe и его аналогов с сильными щелочами. Образующиеся при этом объемистые осадки — белый $Fe(OH)_2$, розово-красный $Co(OH)_2$ и яблочно-зеленый $Ni(OH)_2$ — сильно отличаются друг от друга по отношению к кислороду воздуха. Тогда как $Ni(OH)_2$ с ним не реагирует, а $Co(OH)_2$ окисляется лишь медленно, гидрат закиси железа по реакции

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

быстро переходит в буро-красный гидрат окиси железа $[Fe(OH)_3]$. Промежуточными продуктами окисления являются различные окрашенные в грязно-зеленые тона (от бледного до почти черного) гидроксильные производные, содержащие одновременно двух- и трехвалентное железо. Поэтому чистый $Fe(OH)_2$ может быть получен лишь при полном отсутствии кислорода (также растворенного в реактивных жидкостях).[164–166]

Образуемые двухвалентными катионами $Э^{2+}$ *соли* сильных кислот почти все хорошо растворимы в воде, причем растворы их вследствие гидролиза показывают слабокислую реакцию. К труднорастворимым относятся многие соли сравнительно слабых кислот, в частности производные анионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-}.

Гидратированные ионы $Э^{++}$ окрашены в цвета: бледно-зеленый (Fe^{++}), розово красный (Co^{++}) и ярко-зеленый (Ni^{++}). Те же окраски характерны для образованных ими кристаллогидратов солей. Напротив, в безводном состоянии отдельные соли окрашены различно, причем цвета их не всегда совпадают с собственной окраской ионов Fe^{2+} (бесцветный), Co^{2+} (красноватый) и Ni^{2+} (желтый), а зависят также от природы аниона.

Наиболее практически важной из рассматриваемых солей является $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — так называемый железный купорос. Его большие бледно-зеленые кристаллы при хранении на воздухе частично выветриваются, причем двухвалентное железо постепенно окисляется до трехвалентного:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

Подобное отношение к кислороду воздуха характерно и для большинства других солей закиси железа, тогда как соли двухвалентных кобальта и никеля под действием кислорода не изменяются.

Важными производными двухвалентного железа являются некоторые соли комплексной железистосинеродистой кислоты — $H_4[Fe(CN)_6]$. Наиболее обычен из них хорошо растворимый в воде желтый ферроцианид калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ («желтая кровяная соль»).[167–213]

При переходе по ряду Fe — Co — Ni *трехвалентное* состояние элементов становится для них все менее характерным. Производные Fe^{2+} и Fe^{3+} приблизительно одинаково многочисленны как среди простых, так и среди комплексных соединений. Для Co^{3+} известно много очень прочных комплексов, но лишь очень немного малоустойчивых простых солей. Наконец, для Ni^{3+} известны только единичные комплексные производные, тогда как простые его соли получить не удается.[214, 215]

Из окисей рассматриваемых элементов (общего типа $Э_2O_3$) в обычных условиях устойчива только Fe_2O_3. Буро-красный порошок окиси железа может быть получен обезвоживанием ее гидрата. В воде Fe_2O_3 нерастворима. Некоторые ее природные разновидности исполь-

зуются как минеральные краски (под техническими названиями «охра», «мумия» и др.).[216, 218]

В отличие от окислов $Э_2O_3$ их гидраты $Э(OH)_3$ могут быть получены для всех трех элементов. Черный $Ni(OH)_3$ образуется при обработке $Ni(OH)_2$ в щелочной среде такими сильными окислителями, как свободный бром:

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Br_2 = 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$

Окисление гидрата закиси кобальта до коричнево-бурого $Co(OH)_3$ медленно идет уже под действием кислорода воздуха:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

При взаимодействии обеих гидроокисей с кислотами происходит не образование солей $Э^{3+}$, а восстановление Co и Ni до двухвалентного состояния, сопровождающееся (в отсутствие способных окисляться веществ) выделением свободного кислорода.

Водная окись железа часто образует природные месторождения лимонита («бурого железняка»). Минерал этот обычно приближается по составу к формуле $FeO(OH)$ (иначе, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) и содержит, таким образом, меньше воды, чем то соответствует нормальному гидрату окиси [$Fe(OH)_3$, т. е. $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$]. Последний может быть получен в виде аморфного красно-коричневого осадка осаждением щелочами растворов солей трехвалентного железа.

В воде гидрат окиси железа практически нерастворим (но легко образует коллоидные растворы). Разбавленные кислоты быстро растворяют свежеосажденный $Fe(OH)_3$, причем в результате реакции получаются соответствующие соли трехвалентного железа. Гидрат окиси железа имеет, таким образом, основной характер. Наряду с этим он проявляет и слабые признаки кислотных свойств, так как заметно растворяется в горячих концентрированных растворах сильных щелочей (но не аммиака).[219, 224]

Соли окиси железа могут быть получены окислением соответствующих солей закиси Fe. Большинство из них хорошо растворимо в воде. Так как основные свойства $Fe(OH)_3$ выражены весьма слабо, соли трехвалентного железа в растворах подвергаются далеко идущему гидролизу. Образующиеся при этом основные соли придают растворам производных Fe^{3+} характерную для них желто-коричневую окраску. Последняя не отвечает, таким образом, собственной окраске иона $Fe^{\cdots}$, который (равно как и безводный ион Fe^{3+}) сам по себе бесцветен. При добавлении избытка кислоты гидролиз ослабляется и окраска растворов бледнеет.[225]

Наибольшее значение из рассматриваемых солей имеет хлорное железо, обычно продающееся в виде желтого кристаллогидрата $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Получают его обработкой хлором раствора Fe в HCl, а применяется оно главным образом при производстве органических красителей. Так как $FeCl_3$ вызывает быстрое свертывание белковых веществ, его раствором иногда пользуются для остановки кровотечений при мелких порезах.

С соответствующими солями щелочных металлов и аммония соли трехвалентного железа часто образуют двойные соединения, примером которых могут служить железные квасцы общей формулы $M[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Особенно характерно комплексообразование для солей многих слабых кислот. Например, от HCN производится комплексная железосинеродистая кислота — $H_3[Fe(CN)_6]$, из солей которой наиболее обычен хорошо растворимый в воде феррицианид

калия — $K_3[Fe(CN)_6]$ («красная кровяная соль»). Легко образуются также растворимые в воде комплексные соединения трехвалентного железа и многих органических веществ. На этом основано, в частности, применение лимонной кислоты для удаления с материи пятен от ржавчины.

В безводном состоянии соли Fe^{3+} способны присоединять аммиак, однако водой подобные аммиачные комплексы полностью гидролизуются. Напротив, аммиакаты трехвалентного кобальта отличаются большой устойчивостью, и желтый комплексный катион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ образует хорошо кристаллизующиеся соли с рядом анионов, простые соли которых для Co^{3+} неизвестны. Замещение в нем аммиака на другие нейтральные молекулы или кислотные остатки ведет к образованию множества разнообразных комплексных соединений трехвалентного кобальта, большинство которых устойчиво и в твердом состоянии, и в растворе. Примером продукта полного замещения аммиака $[Co(NH_3)_6)^{3+}$ на кислотные остатки может служить комплексный анион $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, дающий с одновалентными катионами (кроме Li^+ и Na^+) малорастворимые в воде кристаллические осадки состава $M_3[Co(NO_2)_6]$. Образование желтой соли калия используется для его открытия. [226–279]

Из производных других валентностей рассматриваемых элементов наиболее интересны соединения *шестивалентного железа.* При окислении бромом взвеси $Fe(OH)_3$ в горячем крепком растворе KOH по реакции

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

образуется темно-красная калийная соль железной кислоты (H_2FeO_4). Ее обменным разложением с $BaCl_2$ может быть получен фиолетово-красный осадок малорастворимого железнокислого бария, отвечающий составу $BaFeO_4 \cdot H_2O$. Значительно труднее выделить легкорастворимые ферраты щелочных металлов. [280, 281]

Свободная железная кислота и отвечающий ей ангидрид — трехокись железа (FeO_3) — не получены. При подкислении растворов железнокислых солей происходит выделение кислорода, причем железо восстанавливается до трехвалентного. Все ферраты являются очень сильными окислителями. Например, аммиак окисляется ими до свободного азота:

$$2K_2FeO_4 + 2NH_4OH = 2Fe(OH)_3 + N_2 + 4KOH$$

Из рассмотренного выше вытекает, что почти все простые соединения Co и Ni являются производными двухвалентных элементов. Напротив, для железа двух- и трехвалентное состояния приблизительно одинаково характерны. Поэтому следует вкратце рассмотреть условия, при которых одно из них переходит в другое. Так как окисление или восстановление соответствующих соединений в твердом виде может идти лишь с поверхности, т. е. крайне медленно, ниже предполагается, что они находятся в растворах.

Окисление производных двухвалентного железа протекает уже под действием кислорода воздуха. Большое значение для скорости процесса имеет реакция среды: чем выше концентрация водородных ионов, тем медленнее идет окисление. Поэтому, например, подкисленный серной кислотой раствор $FeSO_4$ сохраняется без изменения долгое время, тогда как образующийся в щелочной среде осадок $Fe(OH)_2$ настолько быстро окисляется, что в присутствии воздуха вообще не может быть получен чистым. Таким образом, соединения двухвалентного железа являются восстановителями, более активными в щелочной среде, чем в

кислой. Однако и в последней они могут быть легко окислены до соответствующих производных Fe^{3+} действием таких сильных окислителей, как Cl_2, $KMnO_4$ и др. В частности, реакцией по схеме

$$5Fe^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 8H^{\cdot} = 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

пользуются для количественного определения ионов $Fe^{\cdot\cdot}$.

Производные Fe^{3+} к воздействию кислорода воздуха вполне устойчивы. Напротив, по отношению к способным легко окисляться веществам они функционируют как окислители, тем более активные, чем выше в растворе концентрация водородных ионов. Поэтому такими сильными восстановителями, как SO_2, HI и т. п., соли окиси железа в кислой среде легко восстанавливаются до солей закиси. В частности, на реакции по схеме $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2I' = 2Fe^{\cdot\cdot} + I_2$ основан один из методов количественного определения ионов $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Дополнения

1) Железо было известно человечеству с самой глубокой древности (ср. рис. XIII-29), причем долгое время потреблялся, по-видимому, лишь металл метеоритного происхождения. Кобальт открыт в 1735 г., никель — в 1751 г. Однако известно, что египтяне окрашивали стекло в синий цвет соединениями кобальта еще за 2000 лет до н. э. По кобальту имеется монография *, а по структурной химии соединений никеля — обзорная статья **.

2) Природное *железо* слагается из изотопов с массовыми числами 54 (5,8%), 56 (91,7%), 57 (2,2%), 58 (0,3%), *никель* — из изотопов 58 (67,7%), 60 (26,1%), 61 (1,3%), 62 (3,7%), 64 (1,2%), тогда как *кобальт* является «чистым» элементом (^{59}Co).

3) В основном состоянии атомы элементов семейства железа имеют строение внешних электронных оболочек: $3d^6\,4s^2$ (Fe), $3d^7\,4s^2$ (Co) и $3d^8\,4s^2$ (Ni). Возбуждение их по типу $4s^2 \rightarrow 4s4p$ требует затраты 55 (Fe), 67 (Co) или 74 (Ni) *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации равны (*эв*): 7,90, 16,18 и 30,64 (Fe), 7,86, 17,05 и 33,49 (Co), 7,63, 18,15 и 35,16 (Ni).

4) Значительно больше, чем в доступных нам поверхностных слоях, содержится Fe, Ni и Co в глубинах Земли, на что указывают результаты химического анализа метеоритов. Ежегодно их падает на Землю в среднем 300 *т*. Так как метеориты являются остатками подобных Земле небесных тел, состав их дает некоторые указания на состав внутренних слоев земного шара.

Все метеориты могут быть грубо разделены на два класса: каменные и железные. Средний состав силикатной фазы каменных метеоритов приводится ниже (в *ат* %):

O	58,1	Fe	5,15	Ca	1,12	Ni	0,14	K	0,11
Si	16,6	Al	1,46	Na	0,76	Mn	0,12	Ti	0,04
Mg	14,7	H	1,39	Cr	0,15	P	0,12	Co	0,01

Железные метеориты состоят в среднем из 90% Fe, 8,5% Ni и 0,5% Co со сравнительно небольшими примесями других элементов. Извлеченные из глубоководных морских отложений металлические шарики космического происхождения (с диаметром до 250 *мк*) содержали 68% Fe, 30% Ni и 1,5% Co. Состав каменных метеоритов отвечает, по-видимому, более внешним слоям твердых небесных тел, состав железных — их ядрам. Поэтому предполагается, что и земное ядро должно состоять в основном из сплава железа с никелем.

---

* Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Рудина Н. В. Кобальт. М., Изд-во АН СССР, 1949. 176 с.

** Нюхольм Р. С., Успехи химии, 1956, № 3, 329.

5) *Железо* имеет громадное значение для биологии животных организмов, так как является основным катализатором дыхательных процессов. Организм взрослого человека содержит около 4 *г* Fe, из которых приблизительно 57% входит в состав гемоглобина. Основной функцией этой части железа является связывание молекулярного кислорода и перенос его в ткани (X § 3 доп. 18). Последние, в свою очередь, содержат органические соединения Fe, катализирующие процессы дыхания в клетках. Из отдельных частей организма наиболее богаты железом печень и селезенка. Ежедневная потребность человека в железе составляет около 5 *мг* для мужчин или 10 *мг* для женщин и полностью покрывается обычной пищей. В больших дозах растворимые соединения железа ядовиты (соли Fe^{II} более, чем соли Fe^{III}).

6) Содержание железа в почвах обычно колеблется от 1 до 5 вес.% (т. е. велико), однако количество его усваиваемых растениями растворимых соединений иногда оказывается недостаточным. В этих случаях окраска молодых листьев более или менее равномерно бледнеет. Особенно часто это заболевание (поражающее главным образом многолетние плодово-ягодные культуры, картофель, капусту и овес) наблюдается на легких почвах, имеющих щелочной характер. По-видимому, для растений вреден и избыток растворимых соединений железа.

7) Биологическая роль кобальта в животном организме связана, по-видимому, главным образом с кроветворением. Установлено, что добавка соединений этого элемента к пище животных (порядка 1 *мг/кг* их массы) сопровождается повышением содержания в крови гемоглобина (но без увеличения количества самой крови). Антианемический и стимулирующий рост витамин B_{12} имеет состав $C_{63}H_{90}O_{14}N_{14}PCo$ (содержит 4,35 вес.% Co). Имеется также интересное указание на то, что вводимый в организм кобальт угнетает рост клеток злокачественных новообразований. Из обычных пищевых продуктов наиболее богаты этим элементом печень и почки рогатого скота. В повышенных концентрациях кобальт токсичен. Одним из ранних симптомов отравления им является нарушение обоняния. При остром отравлении наблюдаются покраснение лица, рвота и др. Смертельная доза для животных равна 25—30 *мг* на 1 *кг* массы.

8) Обычное содержание кобальта в почвах составляет 1—15 *мг/кг*, а в растениях 0,01—0,6 *мг/кг* сухой массы. Относительно богаты им листья свеклы и бобовые растения. Если содержание кобальта в кормах падает ниже 0,1 *мг/кг* сухой массы, то продуктивность сельскохозяйственных животных (особенно — жвачных) снижается и у них может развиться анемия («сухотка»). Средством ее предупреждения является добавление к пище небольших количеств $CoCl_2$. Сообщалось также, что небольшая подкормка соединениями кобальта положительно влияет на культуру винограда и сильно повышает продуктивность пчел.

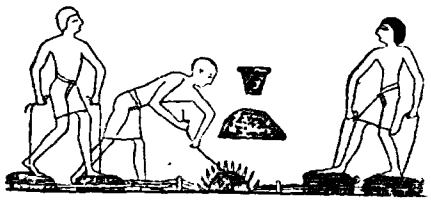


Рис. XIV-3. Выработка железа в древнем Египте (1500 лет до н. э.).

9) Среднее содержание *никеля* в организмах морских животных составляет $2 \cdot 10^{-4}$, а наземных $1 \cdot 10^{-6}$ вес.%, причем наиболее богата им печень. Из растений то же, по-видимому, относится к листьям березы (0,25% Ni в золе). Биологическая роль этого элемента не ясна. Токсичность его, по-видимому, невелика. Однако отмечалось, что избыточное содержание никеля в кормах животных (ягнят, телят) вызывало у некоторых из них поражение глазных тканей с последующей слепотой.

10) Большие количества всех трех элементов семейства железа входят в состав обнаруженных на ряде участков океанского дна «конкреций» (VII § 6 доп. 7). Последние содержат в среднем 20 вес.% Mn, 15 — Fe и по 0,5 — Co, Ni, Cu. Было ориентировочно подсчитано, что общие мировые запасы кобальта в конкрециях вдвое больше, чем на суше.

11) Для достижения необходимой при получении железа из руд высокой температуры древнеегипетская металлургия (как и современная) использовала воздушное дутье, которое создавалось тогда с помощью ножных мехов (рис. XIV-3). Однако

древнейшие железные предметы в Египте, относящиеся к IV тысячелетию до н. э., были сделаны из метеоритного железа.

12) Мировое потребление железа особенно быстро возрастало за последнее столетие, как это видно из приводимых ниже данных (в млн. *т*):

1500 г.	1600 г.	1700 г.	1800 г.	1850 г.	1900 г.	1950 г.
0,05	0,07	0,1	0,8	4,8	41,9	189

До XVIII века выработка железа носила полукустарный характер (рис. XIV-4).

13) Схема доменного цеха металлургического завода показана на рис. XIV-5. При помощи механизированного загрузочного устройства (*А*) домна (*Б*) периодически снабжается свежими порциями шихты. Образующиеся газы, пройдя сквозь пылеочистительную камеру (*В*) и скруббер (*Г*), сгорают в каупере (*Е*), накаливая его внутреннюю обкладку. Параллельно сквозь предварительно накаленный подобным же образом каупер (*Д*) воздуходувка (*Ж*) гонит воздух в фурмы доменной печи. Через некоторое время роли кауперов (*Е*) и (*Д*) меняют: первый становится охлаждающимся, второй нагреваемым. Каждую домну обычно обслуживает несколько кауперов.



Рис. XIV-4. Выработка железа в XVI веке.

14) Выходящие из домны газы содержат приблизительно 30% окиси углерода и имеют теплотворную способность около 900 *ккал/м*³. Их используют, главным образом, сжигая в кауперах для подогрева поступающего в фурмы воздуха. Перед этим их обычно освобождают от пыли (в специальных камерах) и примесей органических веществ (промывкой водой в скрубберах).

15) В состав доменных шлаков входят главным образом CaO, SiO_2 и Al_2O_3. Шлаки эти часто используют для изготовления цемента (т. н. шлаковый цемент), бетона и искусственных камней. Иногда они химически связывают содержавшиеся в исходной железной руде ценные примеси. Например, шлаки от выплавки керченских руд служат хорошим сырьем для получения ванадия.

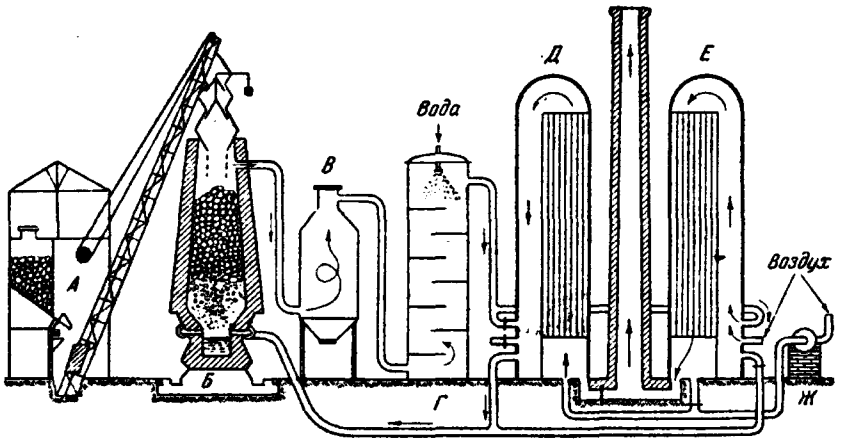


Рис. XIV-5. Схема доменного цеха металлургического завода.

16) При пользовании для дутья воздухом, содержащим повышенный (против обычного) процент кислорода, предварительный подогрев его становится излишним и кауперы могут быть упразднены. Вместе с тем кислородное дутье значительно

повышает производительность домны и улучшает качество побочных продуктов производства — газа и шлака. В частности, доменный газ, помимо резкого увеличения его калорийности (за счет газификации кокса), становится пригодным для различных каталитических синтезов. Таким образом, сама домна превращается в комплексный агрегат, одновременно вырабатывающий полупродукты для металлургической (чугун), химической (газ) и строительной (шлак) промышленности.

17) Для выплавки очень чистого железа, а также в бедных топливом странах пользуются иногда электрическими доменными печами (рис. XIV-6), нагревание которых до необходимых температур достигается за счет поступающего к электродам *A* электрического тока. Воздух в подобные печи вовсе не вводят, а уголь загружают лишь в количестве, необходимом для восстановления руды. Часть образующихся газов возвращают обычно в домну (чтобы сохранить их тепло).

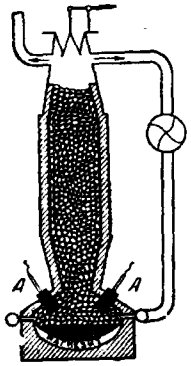


Рис. XIV-6. Схема электрической доменной печи.

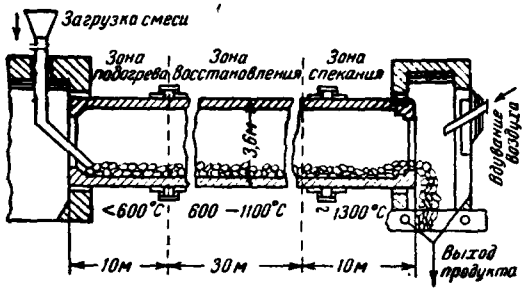


Рис. XIV-7. Схема печи для прямого восстановления железа.

18) «Я полагаю, что придет со временем опять пора искать способов прямого получения железа и стали из руд, минуя чугун», писал Д. И. Менделеев в 1899 г. Действительно, в 1934 г. был значительно усовершенствован и вновь введен в металлургическую практику старинный способ добычи железа из руд, существенно отличающийся от обычного доменного. Весь процесс получения металла проводится в слегка наклонной вращающейся печи (рис. XVI-7), принципиально сходной с применяемыми для выработки цемента. В печь непрерывно загружают измельченную смесь руды и топлива, которая затем постепенно продвигается к выходу, соприкасаясь по пути с идущим ей навстречу током воздуха (содержащего примесь газообразного или пылевидного топлива). За время своего пребывания в печи (6—8 ч) руда последовательно подвергается подогреву, восстановлению и спеканию. Так как конечный продукт до плавления не доводится, он представляет собой легко разделяемую смесь небольших кусков шлака и железного скрапа, содержащего около 95% Fe.

Метод прямого восстановления гораздо более неприхотлив, чем доменный: он открывает возможность использования низкосортного исходного сырья (бедные железом руды, пиритные огарки, шлаки медеплавильных заводов и т. п.) и дешевого топлива (каменноугольная мелочь, бурые угли и т. п.). Затраты на оборудование при этом методе также сравнительно невелики. Однако в описанном варианте по производительности и экономичности он уступает доменному.

Иначе обстоит дело при ориентировке на природный газ. По крайней мере, с 1971 г. в Гамбурге успешно работает завод прямого восстановления, а у нас проектируется создание большого металлургического комбината такого типа. Получаемое «губчатое железо» будет затем переплавляться на сталь в электропечах.

19) Диаграмма состояния системы Fe—C показана на рис. XIV-8 (в несколько упрощенном виде). Ограничиваемые на ней области отвечают устойчивому существо-

ванию (или сосуществованию) следующих составных частей: 1) жидкий сплав; 2) так называемый феррит — устойчивое при обычных температурах железо (α-Fe), кристаллизующееся по типу центрированного куба; 3) устойчивое в интервале 769—911 °С β-Fe, отличающееся от обычного железа отсутствием ферромагнетизма; 4) устойчивое выше 911 °С γ-Fe, отличающееся от α- и β-форм иной кристаллической структурой (куба с центрированными гранями) и способностью лучше растворять углерод; 5) т. н. цементит — карбид железа состава Fe_3C (6,68% С); 6) т. н. перлит — смесь α-Fe и Fe_3C с общим содержанием 0,9% С; 7) т. н. аустенит — смешанные кристаллы γ-Fe и Fe_3C; 8) т. н. ледебурит — эвтектическая смесь Fe_3C и насыщенного им аустенита с общим содержанием С 4,2%.

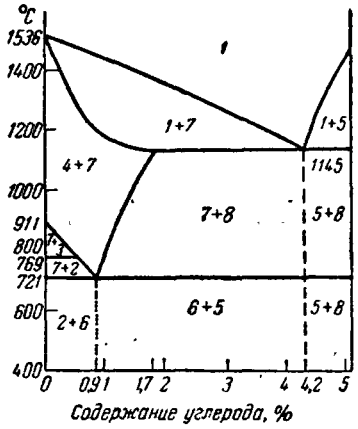


Рис. XIV-8. Диаграмма состояния системы Fe—C.

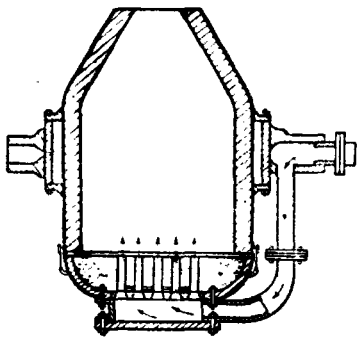


Рис. XIV-9. Схема конвертора.

Как видно из диаграммы, структура малоуглеродистой стали при высоких температурах (около 1000 °С) отвечает аустениту. Продукт распада последнего при быстром охлаждении (т. н. мартенсит) характеризуется чрезвычайной твердостью. На этом основана закалка стали, применяемая при изготовлении резцов, сверл и т. д. Обычно при закалке стальное изделие нагревают приблизительно до 900 °С и затем опускают в холодную воду или масло. Хрупкость закаленных подобным образом изделий устраняют, выдерживая их некоторое время при 250—300 °С. Такой частичный «отпуск» ослабляет обусловленные внезапным переходом аустенита в мартенсит внутренние натяжения металла, и он, оставаясь чрезвычайно твердым, вместе с тем вновь становится достаточно прочным. Медленное охлаждение сильно нагретой стали ведет, напротив, к потере ею закалки, так как при этом создается возможность нормального перехода аустенита в смесь перлита с ферритом или цементитом.

Сталь умели изготовлять в Египте еще очень давно. Так, в каменной кладке пирамиды Хуфу (2900 лет до н. э.) было найдено стальное долото.

20) Температура затвердевания доменного чугуна обычно лежит около 1200 °С (причем переход из жидкого в твердое состояние сопровождается некоторым увеличением объема). Переработка его на сталь осуществляется по двум основным методам — конверторному и мартеновскому.

21) При работе по *конверторному* методу (Бессемер, 1855 г.) пользуются специальным конвертором, схематически показанным на рис. XIV-9. Он представляет собой поворачивающий вокруг горизонтальной оси большой металлический сосуд, выложенный изнутри огнеупорной обкладкой и снабженный на дне рядом отверстий, сквозь которые может нагнетаться воздух. После загрузки в конвертор определенной порции жидкого чугуна (непосредственно из доменной печи) сквозь металл пропускают сильную струю воздуха. При этом происходит энергичное сгорание содержащихся в чугуне C, Si и Mn (а также части самого Fe), сопровождающееся выделением из

отверстия конвертора высокого столба пламени. После окончания процесса (о чем судят по внешнему виду пламени) конвертор наклоняют и полученное ковкое железо выливают в изложницы. Если нужно выработать не железо, а сталь, дутье прекращают еще до выгорания углерода или же после окончания дутья добавляют в конвертор большие или меньшие количества богатого углеродом (но свободного от вредных примесей) чугуна. Для восстановления частично образующихся при дутье окислов железа часто применяют, кроме того, добавку небольших количеств таких восстановителей, как Mn (в виде ферромарганца), Si, Al и т. п.

22) Первоначально внутренняя обкладка конвертора делалась только из силикатных пород, содержащих много свободной SiO_2 и имеющих поэтому к и с л ы й характер. Важнейшим недостатком такого процесса является неприменимость его к чугунам с содержанием фосфора более нескольких сотых долей процента. Так как кислыми шлаками фосфор не связывается, он целиком остается в получающейся стали и сообщает ей ломкость при обычных температурах.

Этого можно избежать, применяя обкладку конвертора жженым доломитом (Томас, 1878 г.), который, отщепляя при высоких температурах CO_2, дает смесь о с н о в н ы х окислов (CaO и MgO), связывающих фосфор путем образования фосфорнокислых солей Ca и Mg. Образующийся при рассматриваемом процессе шлак (т о м а с - ш л а к) оказался хорошим фосфорсодержащим минеральным удобрением, т. е. ценным побочным продуктом металлургического производства. Основной состав томасшлака может быть приближенно выражен формулой $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$. Для облегчения его образования в конвертор дополнительно забрасывают CaO.

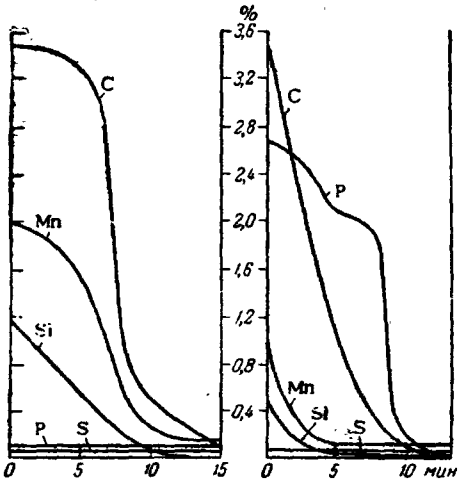


Рис. XIV-10. Примерный ход конверторного процесса при кислой (слева) и основной (справа) обкладке конвертора.

Примерный ход освобождения доменного металла от важнейших примесей к железу при кислой и основной обкладках конвертора показан на рис. XIV-10. Как видно из рисунка, процесс в обоих случаях заканчивается очень быстро — за 10—15 *мин*, что и является важнейшим достоинством конверторного метода. Основной его недостаток заключается в том, что ни при кислой, ни при основной футеровке (обкладке) конвертора из металла не удаляется содержащаяся в нем с е р а, сообщающая стали ломкость при нагревании. Поэтому конверторный метод может быть применен только к чугунам, содержащим не более 0,05% серы. Другим важным недостатком является загрязнение металла образующимися за счет азота воздуха интридами железа, сообщающими стали хрупкость при сильном охлаждении. Наконец, применимость обычного конверторного метода ограничена чугунами, содержащими сравнительно большие количества легкоокисляющихся примесей, так как только в этом случае при дутье создается температура, достаточно высокая для поддержания железа в расплавленном состоянии.

23) От последнего недостатка свободен *мартеновский* процесс (Мартэн, 1865 г.), основанный на использовании т. н. регенеративной печи. Принцип метода заключается в выжигании из доменного чугуна примесей кислородом воздуха, пускаемым н а д расплавленным металлом, и кислородом добавляемых к нему окислов железа (в виде ржавого железного лома или чистой железной руды). Необходимая для поддержания металла в жидком состоянии высокая температура достигается сжиганием над ним смеси горючего газа и воздуха (в избытке), предварительно сильно нагретых за счет тепла отходящих газов.

Конструктивно это предварительное нагревание осуществляется в мартеновской печи путем периодического изменения направления потока газов на обратный. Пусть, как показано на рис. XIV-11 стрелками, горючий газ (*А*) и воздух (*Б*) входят первоначально слева. Смешиваясь у начала пространства над расплавленным металлом (*Г*), они сгорают, причем отходящие газы нагревают камеры *А* и *Б* правой части печи. После того как эти камеры достаточно накалятся, ток газа и воздуха меняют на обратный. Теперь правые камеры отдают им свое тепло, а левые накаливаются отходящими газами и т. д. При нагревании мартеновской печи сжиганием нефти (вбрызгиваемой прямо в пространство над металлом) камеры *А* становятся излишними.

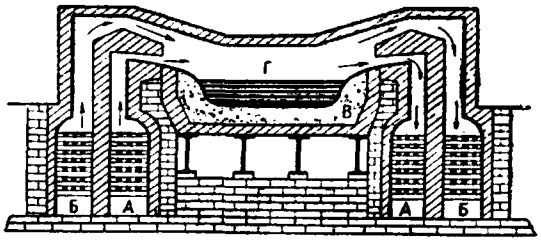


Рис. XIV-11. Схема мартеновской печи.

Недостатки мартеновского метода по сравнению с конверторным являются одновременно и его преимуществами. Большая продолжительность процесса (несколько часов) позволяет легко управлять им с целью получения металла желательного состава. Затрата для нагревания постороннего топлива (горючего газа) дает возможность перерабатывать какие угодно доменные чугуны. В зависимости от характера содержащихся в последних примесей футеровка пода мартеновской печи (*В*; рис. XIV-11) делается «кислой» или «основной». Важным преимуществом мартеновского процесса является отсутствие угара перерабатываемого железа. Большие возможности интенсификации этого процесса открывает использование воздуха, предварительно обогащенного кислородом.

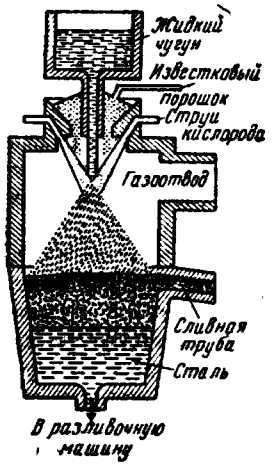


Рис. XIV-12. Схема пульверизационного метода выплавки стали.

24) В настоящее время мартеновский метод применяется значительно шире, чем конверторный. Однако дальнейшее развитие сталеплавильного производства пойдет, вероятно, главным образом по пути широкого использования кислородно-конверторного метода: оказалось, что замена при дутье воздуха на кислород (подаваемый через специальную трубу сверху) устраняет все основные недостатки конверторного метода и, будучи намного производительнее, он в большинстве случаев может успешно заменить мартеновский.

25) Вместе с тем недавно был предложен метод переплавки чугуна на сталь, по-видимому, еще более эффективный, чем кислородно-конверторный. Как видно из рис. XIV-12, по этому «пульверизационному» методу жидкий чугун и одновременно подаваемый в реакционное пространство известковый порошок распыляются вводимым под давлением кислородом с образованием своего рода «кипящего слоя», что обеспечивает быстроту протекания реакций выгорания. Образующийся шлак удаляется по сливной трубе, а сталь поступает непосредственно в разливочную машину. Важным достоинством этого метода является его непрерывный характер (в отличие от свойственного конверторному и мартеновскому процессам периодического).

26) Введение в обычную углеродистую сталь примесей различных элементов существенно влияет на ее свойства. Так, добавка кремния сказывается главным образом на увеличении эластичности, марганца — вязкости, вольфрама — твердости и т. д. Комбинируя подобные легирующие добавки («присадки») в подходящих соотношениях, можно получать специальные стали с самыми разнообразными свойствами. Например, сталь с содержанием 18% W, 4 — Cr и 1 — V («быстрорежущая») сохраняет свою

твердость до температуры красного каления и поэтому применяется для изготовления инструментов, сильно разогревающихся при работе (резцов, сверл и т. п.). Большой химической стойкостью и механической прочностью при высоких температурах обладает «пирофераль» (68 вес.% Fe, 30 — Al, 1 — C, 0,5 — Mn, 0,5 — Si). В отличие от обычных сталей он без ущерба для качества может содержать до 0,1 вес.% S и до 0,4 — P.

27) При выплавке специальных сталей чаще всего исходят из ковкого железа, к которому затем добавляют рассчитанные количества других элементов (обычно в виде сплавов с железом — чугуна, ферросилиция, ферромарганца и т. п.). Процесс сплавления ведут либо в мартеновской печи, либо в дуговых электрических печах (рис. XIV-13), где нагревание достигается за счет значительного сопротивления, оказываемого прохождению электрического тока слоем жидкого шлака, которого почти касаются концы

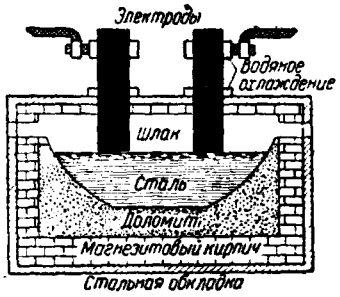


Рис. XIV-13. Схема дуговой электрической печи.

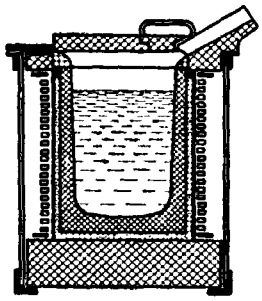


Рис. XIV-14. Схема индукционной электропечи.

угольных электродов. Так как слой шлака одновременно предохраняет находящийся под ним металл от угара, в электрической печи возможна точная дозировка отдельных составных частей, благодаря чему получаемая подобным образом специальная сталь («электросталь») отличается высокими качествами.

28) Еще более удобны для выработки сталей строго определенного состава индукционные электропечи (рис. XIV-14), в которых разогревание металла достигается за счет протекающего по внешней обмотке переменного тока высокой частоты. Важным преимуществом таких электропечей перед дуговыми является отсутствие науглероживания металла угольными электродами. Кроме того, под действием электромагнитного силового поля в них происходит энергичное перемешивание металла, что обеспечивает его высокую однородность.

29) При остывании стальных слитков в них возникает неравномерное распределение углерода, что отрицательно сказывается на прочности. Для избежания этого недавно был предложен «дождевой» метод быстрого охлаждения, при котором жидкая сталь распыляется в специальных башнях сильной струей аргона и оседает в виде порошка. Последний затем спекают при 1100 °C под давлением в 1000 *ат*. Опыты показали, что такая обработка стали повышает долговечность изготовленных из нее сверл примерно в пять раз.

30) В некоторых деталях механизмов (коленчатые валы, шестерни и т. д.) предъявляемые к внутренним и поверхностным слоям металла требования различны. В то время как основная масса детали должна быть вязка и упруга, поверхность ее должна быть очень твердой и хорошо сопротивляться истиранию. Для получения подобных качеств изделия его готовят из вязкой и упругой малоуглеродистой стали и затем подвергают так называемой цементации. Последняя заключается в насыщении поверхностного слоя металла углеродом и проводится путем более или менее длительного нагревания готового изделия до 900 °C в присутствии угля, цианистых соединений или окиси углерода. В результате цементации поверхностный слой глубиной 0,5—2 *мм* приобретает необходимую твердость и прочность.

31) Еще лучшие результаты дает азотирование стали — насыщение ее поверхности на глубину 0,2—0,4 *мм* азотом (путем длительного нагревания в атмосфере аммиака до 500—600 °С). Подвергнутая азотированию сталь приобретает твердость значительно бо́льшую, чем лучшая инструментальная, и становится гораздо устойчивее ее по отношению к истиранию. Причиной подобного изменения свойств является частичное образование в поверхностном слое нитридов железа. При высоких давлениях азотирование осуществляется и в атмосфере свободного азота.

32) Некоторые сорта стали содержат большое количество *никеля*. Например, в обычную нержавеющую сталь входит около 18% Cr и 9% Ni. Сталь с содержанием 36% Ni, 0,5% Mn и 0,5 C («инвар») характеризуется очень малым термическим коэффициентом расширения и служит благодаря этому хорошим материалом для изготовления различных точных приборов. Сталь с содержанием 0,15% C и 46% Ni («платинит») имеет такой же коэффициент расширения, как стекло, и может поэтому в него впаиваться, что важно для производства электроламп. Сплав состава 65 вес. % Fe, 18 — Cr, 12 — Ni, 2 — Mo, 2 — Mn, 1 — Si оказался особенно подходящим для изготовления гвоздей, которыми скрепляют крупные кости при хирургических операциях.

33) Кроме специальных сталей никель входит в состав ряда технически важных сплавов с Cu, Mn, Cr и т. д. Примером может служить жаропрочный сплав «нимоник» (59 вес.% Ni, 20 — Cr, 16 — Co, 3 — Ti, 2 — Al), служащий для изготовления лопаток газовых турбин. Под названием «пермаллой» известен характеризующийся высокой магнитной проницаемостью сплав на основе Ni (36—85 вес.%) и Fe, часто содержащий также присадки Cr, Mo, Cu, Mn. Сплав состава 68 вес.% Ni, 28 — Cu, 2,5 — Fe, 1,5 — Mn («монельметалл») обладает большой устойчивостью по отношению к различным химическим воздействиям и применяется при изготовлении некоторых частей аппаратуры химических заводов. Сплав состава 67,5 вес.% Ni, 16 — Fe, 15 — Cr и 1,5 — Mn характеризуется большим электрическим сопротивлением при высокой жароупорности и под названием «нихром» применяется в виде проволоки для изготовления различных электронагревательных приборов. В ряде случаев его заменителем может служить более дешевый «фехраль», содержащий 83 вес.% Fe, 13 — Cr и 4 — Al.

34) Имеется интересное сообщение, что характеризующийся плотностью 2,74 $г/см^3$ и температурой плавления 1310 °С сплав состава NiTi («нитинол») обнаруживает память: приданную ему при 90 ÷ 150 °С форму можно затем изменять холодной обработкой, но при подогреве до 60 ÷ 70 °С первоначальная форма самовосстанавливается. Это удивительное свойство не находит пока четкого объяснения, но уже начинает практически использоваться.

35) *Кобальт* чаще всего применяется в виде различных сплавов, главным образом служащих для изготовления наконечников резцов, сверл и т. п. Примером может служить «стеллит», содержащий 35 вес.% Co, 35 — Cr, 15 — W, 13 — Fe и 2 — C. Так называемые твердые сплавы («ВК», «победит» и др.) обычно представляют собой сцементированные кобальтом карбиды вольфрама. Они содержат 78—88 вес.% W, 6—15% Co, 5—6% C и особенно ценны тем, что допускают громадные скорости металлообработки, так как не теряют твердости даже в раскаленном состоянии. Кобальт часто вводят также в состав сплавов жароупорных, кислотоупорных и предназначенных для выработки постоянных магнитов. Примером сплавов последнего типа может служить «магнико» (51 вес.% Fe, 24 — Co, 14 — Ni, 8 — Al, 3 — Cu). Сплав состава 53,8 вес.% Fe, 29 — Ni, 17 — Co, 0,2 — Mn («ковар») подобно «платиниту» хорошо впаивается в стекло и одновременно обладает высокой устойчивостью по отношению к действию ртутных паров, что открывает перед ним перспективы использования в электро-, радио- и светотехнике.

36) При добыче *никеля* и *кобальта* из их природных руд большие трудности представляет отделение этих элементов как от других одновременно содержащихся в руде металлов, так и друг от друга. Поэтому весь процесс весьма сложен и, кроме того, меняется в зависимости от характера руды. На конечной его стадии содержащий Co и Ni раствор обычно обрабатывают хлорной известью, первые порции которой выделяют Co, а следующие Ni в виде окислов $Э_2O_3$. Полученные окислы восстанавливают до

металлов. Дальнейшую очистку чаще всего проводят электролитическим путем. Мировая выплавка никеля составляла в 1850 г. 100 *т*, в 1900 г. 7500 *т*, в 1950 г. около 120 тыс. *т*, а в настоящее время ежегодно выплавляется около 400 тыс. *т* (без СССР). Ежегодная мировая выплавка кобальта составляет около 20 тыс. *т* (без СССР). Цены Fe, Co и Ni на мировом рынке (1960 г.) относятся приблизительно как 1 : 24 : 12.

37) Технически чистое железо («армко-Fe») обычно содержит около 0,16 вес. % примесей (C $\leqslant$ 0,025, Mn $\leqslant$ 0,035, Si $\leqslant$ 0,05, P $\leqslant$ 0,015, S $\leqslant$ 0,025, Cu $\leqslant$ 0,05 вес.%). Оно обладает чрезвычайной пластичностью и высокой коррозионной стойкостью.

Свидетельством того, что подобная чистота металла была доступна и древней металлургии, является знаменитая колонна в Дели (высота 7 *м*, масса 6 *т*), состоящая из 99,72%-ного железа. Изготовленная в 415 г. н. э., она не подверглась коррозии до настоящего времени.

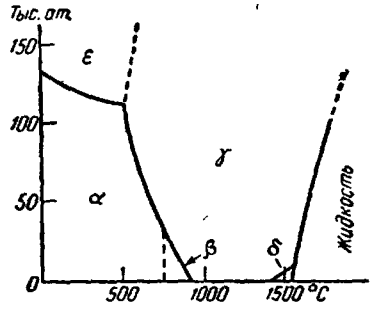


Рис. XIV-15. Диаграмма состояния железа.

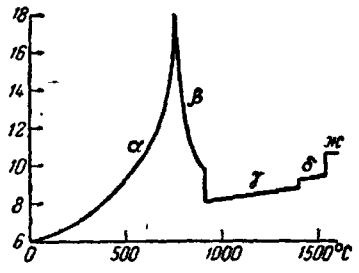


Рис. XIV-16. Изменение теплоемкости железа с температурой [*ккал/(г-атом · град)*].

38) Атомный радиус Fe равен 1,26 Å, а работа выхода электрона из металла — 4,7 *эв*. Как показывает рис. XIV-15, при обычном давлении у железа существуют четыре аллотропические формы. Из них α [d(FeFe) = 2,49 Å], β и δ кристаллизуются по типу центрированного куба, тогда как γ — по типу куба с центрированными гранями [d(FeFe) = 2,57 Å]. Коэффициент термического расширения железа до 500 °C возрастает, после чего до 769 °C уменьшается, а затем до 911 °C вновь возрастает. Образующаяся при обычной температуре под давлением около 133 тыс. *ат* ε-форма железа характеризуется структурой типа гексагональной плотной упаковки с d(FeFe) = 2,40 Å, высокой плотностью (9,1 *г/см*^{3}) и повышенным (примерно в 2,5 раза) электросопротивлением.

39) Идущему при 769 °C без изменения кристаллической структуры переходу $\alpha \rightarrow \beta$ соответствует резкий максимум на кривой теплоемкости металла (рис. XIV-16) и потеря им способности притягиваться магнитом. Происходящий при 911 °C переход $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождается некоторым повышением плотности (от 7,57 до 7,63 *г/см*^{3}).

40) Плавление железа требует затраты 3,7 *ккал/г-атом* и идет с некоторым уменьшением объема. Вблизи точки плавления жидкое Fe имеет плотность 7,0 *г/см*^{3} и давление пара 0,05 *мм рт. ст.* Теплота испарения железа равна 84, а теплота сублимации (при 25 °C) — 97 *ккал/г-атом*.

41) Стандартные атомные радиусы Co и Ni равны 1,25 и 1,24 Å, а характерные для металлов работы выхода электрона — соответственно 4,2 и 5,0 *эв*. Аллотропия этих элементов изучена гораздо хуже, чем железа. У кобальта при нагревании (около 450 °C) гексагональная плотная упаковка изменяется на куб с центрированными гранями, а у никеля (около 358 °C) — наоборот. Чем вызван такой противоположный характер поведения обоих металлов — не ясно.

42) При наложении высоких давлений температуры плавления Fe, Co и Ni повышаются, а их электросопротивление снижается (рис. XIV-17). Теплоты плавления Co и Ni равны соответственно 3,6 и 4,2 *ккал/г-атом*, а теплоты сублимации (при 25 °C) — 83 и 81 *ккал/г-атом*.

43) В парах всех трех элементов, наряду с отдельными атомами, обнаружены и довольно устойчивые двухатомные молекулы, энергии диссоциации которых для Fe_2, Co_2 и Ni_2 оцениваются соответственно в 30, 39 и 55 *ккал/моль*. Интересно, что подобная же оценка энергии диссоциации молекулярного иона Ni_2^+ дает 83 *ккал/моль*, т. е., несмотря на нечетное число электронов, он оказывается устойчивее нейтральной молекулы.

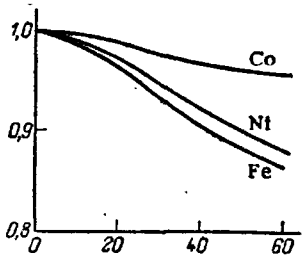


Рис. XIV-17. Влияние давления (тыс. *ат*) на относительное электросопротивление.

44) По своему отношению к магнитному полю все вещества могут быть разбиты на две большие группы: вещества *диамагнитные* и *парамагнитные*. Первые оказывают прохождению магнитных силовых линий сопротивление большее, чем вакуум, и поэтому внешнее магнитное поле стремится вытолкнуть их из себя. Под действием такого поля они располагаются перпендикулярно к нему (*А*, рис. XIV-18). Вторые, напротив, проводят магнитные силовые линии лучше, чем вакуум, внешнее поле стремится втянуть их в себя и располагаются они параллельно его направлению (*Б*, рис. XIV-18).

45) На этом основан наиболее употребительный метод экспериментального исследования магнитных свойств веществ. Простейшая схема применяемой установки показана на рис. XIV-19. Находящееся в стеклянной ампуле *А* исследуемое вещество сперва тарируется на весах *Б*. Затем включают электромагнит *В* и определяют возникающее при этом втягивание или выталкивание ампулы, уравновешивая его разновесами на весах.

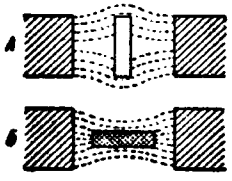


Рис. XIV-18. Схема диа- и парамагнетизма.

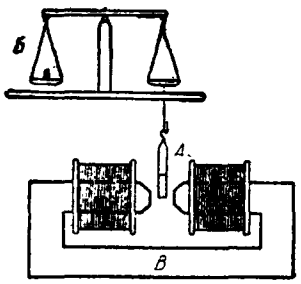


Рис. XIV-19. Схема установки для изучения магнитных свойств веществ.

46) Количественная характеристика диа- и парамагнетизма обычно дается значением мольной (атомной, ионной) магнитной восприимчивости (χ), которая является суммарной величиной, слагающейся из отрицательного диамагнитного ($\chi_д$) и положительного парамагнитного ($\chi_п$) членов: $\chi = \chi_д + \chi_п$. У диамагнитных веществ преобладает первый и $\chi < 0$, у парамагнитных — второй и $\chi > 0$. Числовое значение имеет вид $a \cdot 10^{-6}$. Обычно его выражают только множителем при 10^{-6}. Например, для воды дается $\chi = -13{,}0$. По магнитным свойствам веществ имеются монографии * и обзорная статья **.

47) Различное магнитное поведение веществ обусловлено различием характера внутренних магнитных полей в них самих. Если поля всех элементарных магнитиков замкнуты друг на друга, частицы вещества не обладают избыточным магнитным моментом. Вместе с тем их прочно замкнутые внутренние поля препятствуют проникновению силовых линий внешнего поля, и вещество оказывается диамагнитным. Так как внутренние магнитные поля, по крайней мере отчасти, замкнуты друг на друга в каждой частице, имеющей более двух электронов, диамагнетизм является общим свойством веществ.

---

* Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., Гостехтеоретиздат, 1955. 376 с.
Селвуд П. Магнетохимия. Пер. с англ. Издатинлит, 1958. 457 с.
Гуденеф Д. Магнетизм и химическая связь. Пер. с англ., под ред. Б. Е. Левина и С. С. Горелика. М., «Металлургия». 1968. 325 с.

** Нюхольм Р. С., Успехи химии, 1956, № 4, 517.

48) Суммарный диамагнетизм молекулы (χ) может быть разложен на его значения для отдельных атомов (или связей). Подобно рефракциям (XIII § 3 доп. 7), в отсутствие сильных межатомных взаимодействий эти значения приблизительно постоянны и находили некоторое применение при установлении структур органических соединений. Более интересна намечающаяся возможность использования их отклонений от аддитивности для суждения о характере химических связей *.

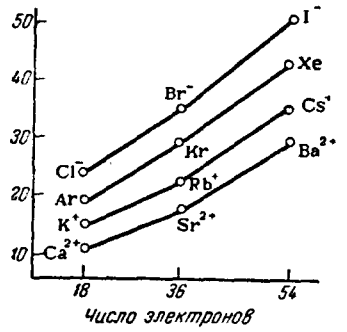


Рис. XIV-20. Зависимость диамагнетизма ($-\chi \cdot 10^6$) от заряда ионов и числа электронов.

49) Из рис. XIV-20 видно, что величина диамагнетизма для обладающих симметричной структурой элементарных частиц зависит и от числа электронов в них, и от их заряда. Искажение электронной симметрии вещества ведет к ослаблению связей между полями элементарных магнитиков и появлению т. н. поляризационного парамагнетизма. Это сопровождается уменьшением экспериментально определяемого диамагнетизма по сравнению с его значением, ожидаемым без учета такого искажения. Например, следствием сильной деформации H^- в кристалле LiH является снижение диамагнетизма этого гидрида от —7,3 до —4,6. В тех случаях, когда парамагнетизм перекрывает влияние диамагнетизма, вещество оказывается парамагнитным. Как видно из приводимых ниже в качестве примеров значений χ, магнитная характеристика вещества может сильно зависеть от его структуры, аллотропической формы и агрегатного состояния:

Графит		Олово		Висмут	
∥ оси	⊥ оси	серое	белое	твердый	жидкий
−274	−4,8	−37,0	+3,1	−280	−10,5

50) Парамагнетизм веществ обусловлен тем, что слабо связанные друг с другом элементарные магнитики ориентируются по внешнему полю и облегчают тем самым прохождение его силовых линий. Очевидно, что такому положению особенно благоприятствует наличие в частицах нечетного числа электронов, так как магнитное поле по крайней мере одного из них остается незамкнутым. Действительно, молекулы с нечетным общим числом электронов (NO, NO_2, ClO_2 и др.) почти всегда парамагнитны. Например, у окиси азота $\chi = +1461$.

51) Напротив, молекулы с четным числом электронов за очень немногими исключениями диамагнитны. Важнейшим из подобных исключений является молекула O_2, парамагнетизм которой ($\chi = +3450$) соответствует наличию в ней двух изолированных электронов. Под высоким давлением или в жидком состоянии кислород проявляет уже меньший молекулярный парамагнетизм, что обусловлено частичным образованием молекул O_4 (по схеме $2O_2 \rightleftarrows O_4 + 0{,}5$ *ккал*). Содержание подобных молекул в газообразном кислороде под обычным давлением составляет менее 0,1%, а в жидком доходит до 50%. С их образованием часто связывают бледно-синий цвет жидкого кислорода. Интересно отметить сходство между O_2 и NO по затрудненности возникновения димерных форм (и их синему цвету). При достаточном нагревании газообразного кислорода его молекулы переходят в возбужденное состояние (VIII § 1 доп. 13) и парамагнетизм теряется. В отличие от кислорода газообразный озон диамагнитен, а жидкий — лишь слабо парамагнитен.

52) Исследование магнитных свойств веществ приводит иногда к неожиданным результатам. Например, черный $(NH_4)_2[SbCl_6]$ кристаллизуется одинаково с $(NH_4)_2[SnCl_6]$, что не оставляет, казалось бы, сомнений в четырехвалентности сурьмы. Так как при этой валентности ее атом имеет один изолированный электрон, соединение должно быть парамагнитным. Между тем экспериментально установлен его диамагне-

* Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматгиз, 1961. 231 с.

тизм, что говорит за наличие не ионов $[SbCl_6]^{2-}$, а равного числа структурно одиотипных ионов $[SbCl_6]^{3-}$ и $[SbCl_6]^-$ с трех- и пятивалентной сурьмой (IX § 6 доп. 47). Косвенно такая трактовка подтверждается и черным цветом рассматриваемого соединения (XIII § 3 доп. 51).

53) Единицей при магнитных исследованиях атомов, ионов и молекул служит т. н. магнетон, определяемый соотношением

$$[M_0] = [\mu_0] \cdot N_A = \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot N_A$$

где m — масса электрона, e — его заряд (в электромагнитных единицах), h — квант действия (III § 4) и N_A — число Авогадро. Значение эффективного магнитного момента исследуемого вещества (в магнетонах на моль, *г-атом* или *г-ион*) находят по уравнению $M_{эфф} = 2{,}84\sqrt{\chi_п \cdot T}$ (где T — абсолютная температура, при которой производилось измерение восприимчивости).

У имеющих неспаренные электроны веществ с не очень большими молекулярными весами $\chi_п \gg \chi_д$. Поэтому для них вместо $\chi_п$ можно без существенной ошибки пользоваться непосредственно определяемым на опыте значением χ (что дает нижний предел величины $\chi_п$). Для ориентировочных подсчетов при обычных условиях применимо уравнение $M_{эфф} = 0{,}05\sqrt{\chi}$ (где χ берется без множителя 10^{-6}).

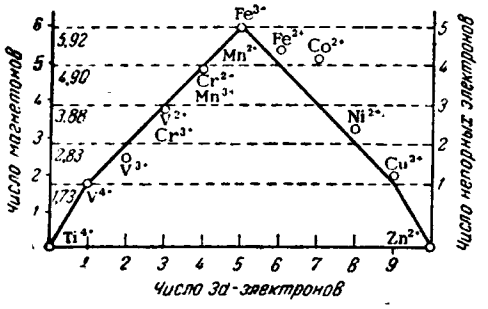


Рис. XIV-21. Парамагнетизм ионов.

54) Если допустить, что общие магнитные моменты частиц зависят только от спина их неспаренных электронов, то моменты эти могут быть вычислены по уравнению $[M] = [M_0]\sqrt{n(n+2)}$ (где n — число таких электронов).

На рис. XIV-21 подобному теоретическому расчету отвечают соответствующие точки сплошной линии, а кружками отмечены экспериментально найденные значения (для ионов в водных растворах). Как видно из рисунка, исходное допущение, в общем, подтверждается опытом. Отклонения отдельных экспериментальных данных от целочисленных значений неспарных электронов обусловлены, по-видимому, влиянием орбитальных магнитных моментов (VI § 3 доп. 1). В случае Co^{2+} приходится допустить особенно сильное их влияние, так как наличие четырех неспаренных электронов никак не может соответствовать электронному строению этого иона (2, 8, 15).

55) Еще более значительно влияние орбитального магнетизма у лантанидов: по-видимому, только им можно объяснить исключительно высокие эффективные магнитные моменты в ряду Dy — Tm (рис. XIV-22). Близкое сходство магнитных характеристик ионов $Э^{3+}$ и соответствующих атомов Э (металлов) у большинства лантанидов указывает на то, что носители магнетизма — экранированные заполненными 5*s*- и 5*p*-оболочками 4*f*-электроны — почти не испытывают влияния внешнего окружения (причины отклонения Eu и Yb от общей закономерности не ясны). Из рис. XIV-23 видно, что по мере роста числа *f*-электронов парамагнетизм актинидов изменяется примерно так же, как у лантанидов.

56) Большие возможности изучения веществ, содержащих в своем составе свободные электроны, дает метод электронного парамагнитного (спинового) резонанса (ЭПР). Как следует из квантовой теории, спиновый магнитный момент электрона (VI § 3 доп. 1) может занимать во внешнем магнитном поле только два несколько различающихся уровнем энергии положения — по полю или против поля. Если на находящееся в магнитном поле вещество, содержащее свободные электроны, направить пучок сантиметровых радиоволн, то при некотором соотношении между напряженностью поля и энергией радиоизлучения ($h\nu$) наступает резонансное

поглощение последнего, обусловленное переходом спиновых моментов с более низкого энергетического уровня (по полю) на более высокий (против поля). Обратные переходы (до равновесного состояния) идут самопроизвольно и с выделением тепла. Обычно при заданной $h\nu$ последовательно изменяют напряженность магнитного поля до тех

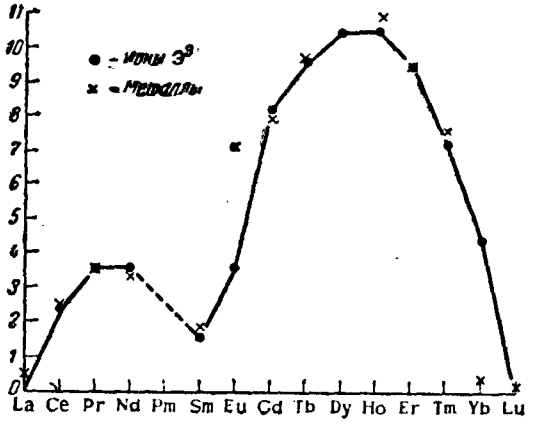


Рис. XIV-22. Парамагнетизм лантанидов (число магнетонов).

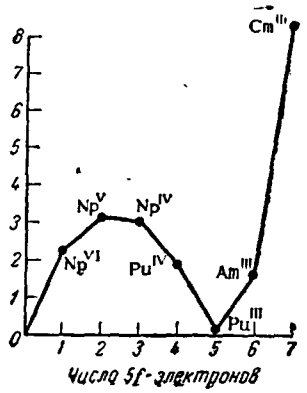


Рис. XIV-23. Парамагнетизм актинидов (число магнетонов).

пор, пока не возникает сигнал поглощения, который в простейшем случае имеет вид, показанный на рис. XIV-24.

Метод электронного парамагнитного резонанса (Е. К. Завойский, 1944 г.) позволяет устанавливать наличие таких ничтожных количеств свободных радикалов, которые не могли бы быть обнаружены никакими другими способами. Расшифровка характера сигналов ЭПР часто дает ценную информацию о внутреннем строении исследуемых частиц. С помощью этого метода можно следить за ходом протекания радикальных реакций и т. д. По его применению к различным химическим проблемам имеются монографии *.

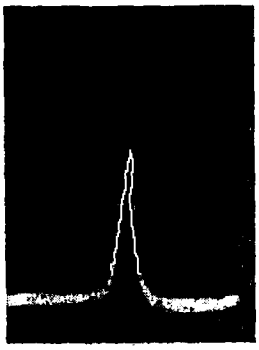


Рис. XIV-24. Сигнал ЭПР.

57) Вещества, характеризующиеся очень резко выраженным парамагнетизмом, носят название ферромагнитных. Таких веществ сравнительно немного, причем из химических элементов при обычных условиях к ним относятся только Fe, Co и Ni. Для каждого из них существует определенная температура (Fe — 769, Co — 1130, Ni — 358 °C), выше которой ферромагнетизм теряется. Ниже +18 °C ферромагнитен также гадолиний (а при очень низких температурах и некоторые другие лантаниды).

58) Изменение магнитного состояния железа при 769 °C рассматривается как случай фазового перехода второго рода. Особенностью подобных переходов, отличающей их от гораздо чаще наблюдаемых фазовых переходов первого рода (например, плавления вещества или его полиморфного превращения), является отсутствие теплового эффекта и скачкообразного изменения объема в точке перехода (см. рис. XI-23).

* Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1962. 240 с.

Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ., под ред. А. Н. Ермакова. М., «Мир», 1970. 447 с.

Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. Пер. с англ., под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1970. 219 с.

Однако скачки некоторых других свойств (например, теплоемкости) при переходах второго рода имеют место. Следует отметить, что излом на кривой нагревания железа при 769 °С был зарегистрирован, но обусловлен он, по-видимому, не теплотой перехода, а скачком теплоемкости (ср. рис. XIV-16).

59) Кроме притягивания их магнитом, важнейшая особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что под действием кругового электрического тока они сами становятся магнитами. Интересно и практически важно при этом резкое различие в поведении между чистым железом и сталью. В то время как первое действует в качестве магнита только до тех пор, пока находится под воздействием тока, раз намагниченная стальная пластинка функционирует затем в качестве «постоянного» магнита. Способность никелевой трубки периодически сжиматься и расширяться с частотой налагаемого на нее магнитного поля используется для получения ультразвуковых волн (X § 4 доп. 21).

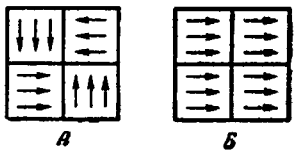


Рис. XIV-25. Схема ферромагнетика.

60) *Ферромагнетизм* обусловлен более или менее резким преобладанием в отдельных небольших (с диаметром порядка 0,01 *мм*) участках структуры — «доменах» — вещества параллельного расположения элементарных магнитиков. Сами по себе магнитные моменты этих доменов почти полностью нейтрализуют друг друга (рис. XIV-25, *А*). Однако внешнее магнитное поле сравнительно легко ориентирует их в своем направлении (рис. XIV-25, *Б*), что и ведет к намагничиванию вещества.

61) Если в веществе достаточно сильно преобладает антипараллельное взаимное расположение элементарных магнитиков внутри доменов, то возникает *антиферромагнетизм*. Магнитом антиферромагнитные вещества не притягиваются. Их характерной особенностью является наличие максимума на кривой зависимости парамагнетизма от температуры.

62) При нагревании, из-за усиления теплового движения частиц, упорядоченность взаимного расположения элементарных магнитиков в конце концов нарушается. Температуры, при которых теряется ферромагнетизм («точки Кюри») или антиферромагнетизм («точки Нэеля»), в отдельных случаях очень различны. Например, для марганца точка Нэеля равна —148 °С, а для хрома +202 °С. Выше температур Кюри и Нэеля у вещества остается обычный парамагнетизм, но иногда переход происходит более сложно. Например, гольмий до 20 °К ферромагнитен, в интервале 20—133 °К антиферромагнитен, а выше 133 °К парамагнитен. Подобное же поведение установлено для диспрозия.

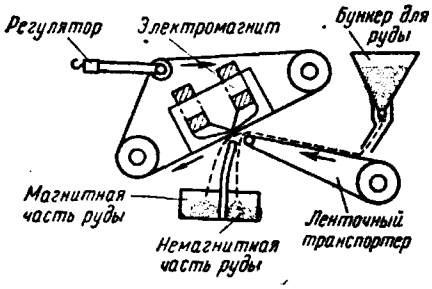


Рис. XIV-26. Принципиальная схема магнитного обогащения руд.

63) Интересен принцип магнитно-теплового двигателя. Если по краю диска, проходящего между полюсами электромагнита, прикрепить небольшие магниты, а затем нагреть один из них несколько выше точки Кюри, то он потеряет магнитные свойства. Тем самым равновесие нарушится и диск повернется, причем под действие нагревательного устройства попадет следующий магнит, а первый остынет. В результате постоянного повторения процесса диск будет вращаться. Модель такой установки была с успехом опробована.

64) Помимо самих элементов семейства железа ферромагнетизм характерен и для некоторых их соединений. На этом основано, в частности, магнитное обогащение железных руд. Принципиальная схема такого обогащения показана на рис. XIV-26. Как видно из рисунка, подаваемая на транспортер измельченная руда разделяется на обогащенную железом магнитную часть и немагнитную пустую породу.

65) Сообщалось, что магнитное поле влияет на рост и развитие растений. Имеются также сообщения об улучшении некоторых технических показателей воды, подвергнутой

воздействию магнитного поля (например, она не образует плотного слоя накипи в паровых котлах). Однако это относится только к воде, содержащей следы железа, тогда как на свободную от них воду магнитное поле влияния не оказывает.

66) Искусственное изменение магнитного состояния веществ сопровождается изменением их температуры. Это обстоятельство нашло интересное использование в области получения сверхнизких температур.

Если при охлаждении жидким гелием подвергнуть действию сильного магнитного поля, например, хромокалиевые квасцы, то выделяющаяся при их намагничивании теплота тратится на испарение гелия. Удалив его и сразу резко снизив силу поля, удается добиться значительного понижения температуры квасцов за счет поглощения тепла при их размагничивании. Интересно, что термометром при этом может служить само размагничиваемое вещество: о температуре позволяет судить степень его втягивания остаточным полем (которая при постоянной силе последнего зависит только от температуры).

На этом принципе была создана установка непрерывного действия, поддерживающая температуру в области 0,3 °K. Вместо хромокалиевых квасцов может быть использован ряд других веществ. Например, размагничиванием $Gd_2(SO_4)_3$ достигалась температура 0,006 °K.

67) Выделенные из соединений в очень мелко раздробленном состоянии металлические Fe, Co и Ni обладают пирофорными свойствами, т. е. самовоспламеняются на воздухе уже при обычных температурах. Пирофорные порошки металлов семейства железа могут быть получены восстановлением их окислов водородом.

Средний диаметр частиц пирофорного железа составляет лишь около 5 *мк*. Их огромной общей поверхностью соприкосновения с воздухом и обусловлено резкое повышение скорости окисления. Однако непосредственной причиной пирофорности является не столько развитие общей поверхности, сколько искажение кристаллической решетки частиц по сравнению с устойчивой для соответствующего металла структурой.

68) Особую форму пирофорного Ni представляет собой т. н. скелетный никель («никель Рэнея»). Готовят его сплавлением при 1200 °C никеля с алюминием (20—50 вес.% Ni), после чего сплав для удаления Al обрабатывают концентрированным (10—35%-ным) раствором NaOH, а остаток промывают водой и спиртом (в атмосфере H_2). Получающийся серо-черный порошок насыщенного водородом мелкораздробленного никеля является хорошим и часто применяемым катализатором разнообразных процессов гидрирования и восстановления органических соединений. Следует отметить, что лежащий в основе приготовления скелетного никеля принцип может быть использован и для получения в каталитически активном состоянии ряда других металлов (Fe, Co, Cu и т. д.).

69) Помимо перечисленных в основном тексте металлондов, при высоких температурах Fe, Co и Ni образуют соединения и с рядом других элементов. Для их карбидов наиболее характерен состав $Э_3C$, причем образуются они из элементов эндотермически — с поглощением 5 (Fe), 10 (Co) или 9 (Ni) *ккал/моль*. Лучше других рассматриваемых карбидов изучен Fe_3C.

70) Область равновесного состояния системы $3Fe + C \rightleftarrows Fe_3C$ оценивается температурным интервалом 600—1100 °C. При более низких температурах цементит (плотность 7,7 *г/см*^{3}) неустойчив, но практически не разлагается из-за крайней медленности распада. Напротив, выше 1100 °C он устойчив и при 1650 °C (а по другим данным даже 1837 °C) плавится без разложения. Отмечалась возможность получения чистого цементита взаимодействием железа с расплавленным NaCN в вакууме.

Очень твердые кристаллы Fe_3C образованы трехгранными призмами из атомов железа с изолированными друг от друга атомами углерода около центра. В качестве элемента структуры этого карбида была предложена плоская молекула $Fe^{II} = C(Fe^{I})_2$ с параметрами $d(Fe^{II}C) = 1{,}9$, $d(Fe^{I}C) = 2{,}1$ Å и дополнительной металлической связью между обоими атомами Fe^{I} ($d = 2{,}5$ Å). Точка Кюри чистого Fe_3C равна 214 °C. Разбавленными кислотами он разлагается с выделением водорода и смеси углеводородов. Были описаны также сравнительно малоустойчивые карбиды состава Fe_2C и

Fe_4C. Для последнего из них установлена структура тетраэдра с атомом углерода в центре [d(CFe) = 1,78 Å].

71) Помимо Co_3C, который может быть получен взаимодействием элементов при 500—800 °С, для кобальта известен и карбид Co_2C (теплота образования — 4 *ккал/моль*). Состав последнего, по-видимому, непостоянен. Выше 450 °С он распадается на элементы.

72) Область равновесного состояния системы $3Ni + C \rightleftarrows Ni_3C$ оценивается интервалом 900—2100 °С. Практически устойчивый при обычных температурах (но пирофорный) Ni_3C разлагается на элементы уже выше 350 °С. Имеется указание на то, что промежуточно может образовываться малоустойчивый Ni_4C.

73) В отличие от карбидов силицины Fe, Co и Ni образуются из элементов с выделением тепла. Теплоты образования (*ккал/г-атом* металла) и температуры плавления (°С) описанных их представителей сопоставлены ниже:

Fe_3Si	Fe_5Si_3	$FeSi$	$FeSi_2$	Co_2Si	$CoSi$	$CoSi_2$	Ni_3Si	Ni_2Si	Ni_3Si_2	$NiSi$
7	12	19	19	14	24	25	12	17	18	21
1300	(1195)	1410	(1210)	1332	1415	1277	(1150)	1290	(830)	1000 °С

Помещенные в скобках данные соответствуют температурам разложения.

74) Из боридов были описаны Fe_2B, FeB, Co_3B, Co_2B, CoB, CoB_2, Ni_3B, Ni_2B, NiB, Ni_2B_3. Соединения типа $Э_2B$ плавятся при 1389 (Fe), 1265 (Co) и 1230 °С (Ni).

75) Общим методом получения серо-черных нитридов Fe, Co и Ni является осторожное термическое разложение их амидов. При этом последовательно образуются все более бедные азотом продукты по рядам Fe_2N (350), Fe_3N (420 °С), Fe_4N для железа, CoN (150), Co_2N (200 °С), Co_3N для кобальта и Ni_3N_2 (362 °С), Ni_3N для никеля. Выше 640 (Fe_4N), 450 (Co_3N) и 585 °С (Ni_3N) нитриды разлагаются на элементы. Отмечалось, что промежуточными продуктами при таком распаде являются Fe_6N и Ni_4N. Теплоты образования всех рассматриваемых нитридов из элементов близки к нулю. У наиболее устойчивого нитрида железа — Fe_4N — точка Кюри равна 488 °С.

76) Фосфиды Fe, Co и Ni образуются из элементов со значительным выделением тепла (*ккал/г-атом* металла):

Fe_3P	Fe_2P	FeP	FeP_2	Co_2P	CoP	CoP_3	Ni_3P	$Ni_{12}P_5$	Ni_2P	NiP_2	NiP_3
13	19	29	43	24	38	69	17	21	22	38	45

Температуры плавления фосфидов $Э_2P$ равны 1365 (Fe), 1386 (Co) и 1100 °С (Ni). По отношению к кислотам они устойчивы.

77) Теплоты образования из элементов известны для некоторых арсенидов Co и Ni, а также антимонидов Fe, Co и Ni (*ккал/г-атом* металла):

Co_2As	$CoAs$	Co_2As_3	$CoAs_2$	$NiAs$	$FeSb$	$FeSb_2$	$CoSb$	$CoSb_2$	Ni_5Sb_2	$NiSb$	$NiSb_2$
7	14	17	22	13	−2	−4	10	13	7	16	18

Как видно из этих данных, с поглощением тепла образуются лишь антимониды железа.

78) Значительным выделением тепла сопровождается образование соединений элементов семейства Fe и с некоторыми металлами. В качестве примера ниже приводятся данные для производных алюминия, олова и титана (*ккал/г-атом* элемента семейства Fe):

$FeAl$	$FeAl_2$	$FeAl_3$	$CoAl$	Co_2Al_5	$CoAl_4$	Ni_3Al	$NiAl$	$NiAl_3$
12	20	27	26	35	39	12	28	36

$CoSn$	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	$NiSn$	$FeTi$	Ni_3Ti	$NiTi$	$NiTi_2$
7	8	13	15	10	11	16	20

Иногда взаимодействие идет весьма энергично. Так, если при 1300 °С смешать грамматомные количества Ni и Al, то образование соединения NiAl (т. пл. 1640 °С) протекает со взрывом.

79) Растворимость Fe, Co и Ni в ртути ничтожно мала — менее 10^{-4} вес.% (ср. XII § 4 доп. 30). Обладающие ферромагнитными свойствами амальгамы этих элементов представляют собой не растворы, а суспензии в ртути свободных металлов (или их ртутных соединений, например $NiHg_4$).

80) Все три элемента семейства железа (особенно в мелко раздробленном состоянии и при повышенных температурах) поглощают довольно значительное количество водорода. Способность эта сильнее всего выражена у никеля (рис. XIV-27). Как видно из рис. XIV-28, растворимость водорода в железе при нагревании тоже возрастает, причем γ-Fe является лучшим растворителем, чем другие аллотропические формы. Последнее характерно и для азота (рис. XIV-29) с тем интересным отличием, что в интервале γ-фазы растворимость его при нагревании не возрастает, а

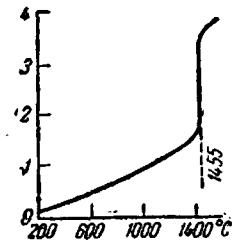


Рис. XIV-27. Растворимость водорода в никеле (вес. % · 10^3).

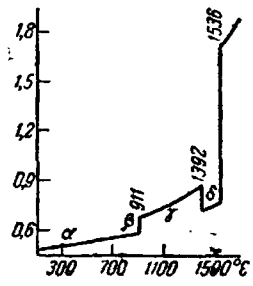


Рис. XIV-28. Растворимость водорода в железе (вес. % · 10^3).

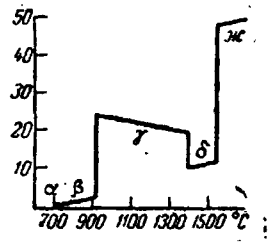


Рис. XIV-29. Растворимость азота в железе (вес. % · 10^3).

уменьшается. Как и водород, растворенный азот находится в атомарном состоянии. Проницаемым для водорода железо становится уже выше 300 °С. Для растворенного в α-железе водорода предлагалось значение эффективного заряда +0,13.

Какие-либо определенные водородные соединения Fe, Co и Ni неизвестны. Хотя получение их производных типа EH_x с x вплоть до 6 (путем энергичного восстановления в неводных средах) неоднократно описывалось, однако индивидуальная химическая природа ни одного из подобных «гидридов» не была убедительно обоснована.

81) При добыче железа человечество пользуется рудами, т. е. природными скоплениями этого элемента, чаще всего в виде его окислов. Связанная с их восстановлением выплавка металла представляет собой искусственно проводимый процесс, ведущий к дальнейшему концентрированию железа. Напротив, самопроизвольно протекающее ржавление обусловливает обратное образование окислов Fe во всех тех местах, где имеются железные предметы, т. е. практически повсюду. В результате ржавления происходит, следовательно, распыление Fe, и вся сознательная деятельность человека сопровождается в конечном счете рассеиванием этого элемента.

82) Коррозионную стойкость металла по отношению к той или иной среде обычно оценивают потерей массы образца (в граммах на 1 $м^2$ поверхности) за 1 ч обработки. Существует следующая шкала коррозионной стойкости ($г/м^2 \cdot ч$): $<0{,}1$ — вполне стоек (в. с.), 0,1—1,0 — удовлетворительно стоек (уд. с.), 1,0—3,0 — умеренно стоек (ум. с.), 3,0—10,0 — мало стоек (м. с.), $>10{,}0$ — нестоек (н. с.).

В относительно редких случаях масса образца при коррозии не уменьшается, а возрастает (вследствие образования плотной окисной пленки). Тогда его коррозионную стойкость оценивают по привесу.

На отдельных участках металлического предмета скорость коррозии не одинакова. Она наиболее велика на свободных концах, местах изгиба и зазубринах, тогда как

более гладкие части при прочих равных условиях подвергаются меньшей коррозии. По коррозии металлов имеются монографии *.

83) Если взаимодействию с влажным воздухом или водой подвергается химически чистый металл, то выделяющийся первоначально водород в большей или меньшей степени удерживается его поверхностью и предохраняет последнюю от дальнейшей коррозии. При наличии контакта двух разных металлов создается гальваническая пара (V § 8 доп. 2), причем водород выделяется на менее активном из них, который тем самым и предохраняется от коррозии. Напротив, более активный металл в этом случае разрушается быстро. Поэтому, например, ржавление оцинкованного железа, с одной стороны, и луженого — с другой, при нарушении целостности защитного слоя протекает различно. В первом случае (*А*, рис. XIV-30) местное повреждение поверхности ведет

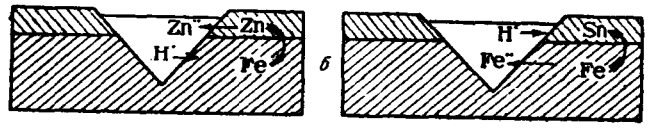


Рис. XIV-30. Схема коррозии оцинкованного и луженого железа.

к дальнейшему разъеданию защитного слоя цинка, тогда как ржавление железа задерживается. Во втором (*Б*, рис. XIV-30), начиная от поврежденного места, происходит дальнейшее ржавление железа под остающимся неизменным слоем олова. Опереными стрелками на обеих схемах рис. XIV-30 показано направление перехода электронов в соприкасающихся металлах.

Возникновение подобных местных гальванических пар является основной причиной сравнительно быстрой коррозии загрязненных примесями металлов. Однако иногда проявляются интересные индивидуальные особенности. Например, скорость коррозии магния (в растворе NaCl) резко увеличивается под влиянием ничтожных примесей (порядка 0,02%) Fe, Co или Ni, тогда как наличие даже значительных примесей Mn, Al, Cd или Sn на нее практически не влияет. В некоторых случаях незначительная присадка другого металла (например, 0,2% Cu к Fe), наоборот, предохраняет основной металл от коррозии.

В качестве отдельных элементов пары (катода и анода) могут фигурировать не только разные металлы, но и многие другие тесно соприкасающиеся друг с другом неоднородные составные части системы. Например, при ржавлении обычной углеродистой стали роль катодов играют зерна цементита, а роль анодов — зерна чистого железа. Напротив, высокая однородность очень чистых металлов резко повышает их устойчивость по отношению к коррозии. Высокая коррозионная устойчивость свойственна также сплавам со структурой твердых растворов (XI § 3 доп. 6), которая характерна, в частности, для нержавеющих сталей.

84) Вообще говоря, металл должен быть тем более подвержен коррозии, чем левее он расположен в ряду напряжений. Однако имеются и отступления от этого правила. Они наблюдаются тогда, когда поверхность металла легко покрывается плотной и эластичной пленкой какого-либо почти нерастворимого в воде его соединения. Несмотря на то что пленка эта иногда настолько тонка и прозрачна, что остается незаметной, она все же способна предохранять металл от контакта с окружающей средой и тем самым от коррозии. Примером может служить пленка Al_2O_3 на металлическом алюминии, вследствие наличия которой изделия из этого металла имеют слегка матовый вид и в обычных условиях практически не подвергаются коррозии.

85) Характерное для алюминия образование плотной защитной пленки может иметь место и у железа, но лишь в особых условиях, например при контакте металла

* Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 592 с. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960. 372 с. Улиг Г. Коррозия металлов. Пер. с англ., под ред. А. В. Турковской. М., «Металлургия», 1968. 306 с.

с концентрированной азотной кислотой. Образующийся слой окиси настолько тонок, что незаметен на глаз, и, в противоположность обычной ржавчине, весьма плотен. Так как, однако, он очень хрупок, пассивное состояние Fe легко нарушается. Гораздо более прочные защитные пленки могут быть получены путем покрытия поверхности железных изделий слоем фосфатов Mn и Fe, чем иногда пользуются в технике («фосфатирование»). Применяемая для этого смесь («мажеф») состоит приблизительно из 90 вес.% $Mn(H_2PO_4)_2$ и 10 — $Fe(H_2PO_4)_2$.

86) Всякие условия, способствующие образованию защитных пленок или повышению их прочности, увеличивают устойчивость металла по отношению к коррозии. Действующими в этом направлении веществами (ингибиторами коррозии) для

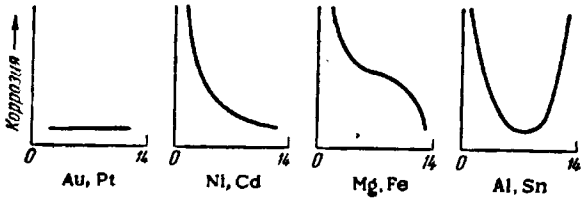


Рис. XIV-31. Типичные формы зависимостей скорости коррозии от pH среды.

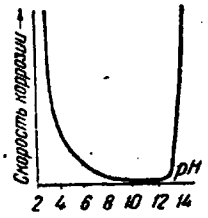


Рис. XIV-32. Зависимость скорости коррозии цинка от pH среды.

многих металлов являются, в частности, сильные окислители. Например, для железа в качестве антикоррозийной добавки к воде (порядка 0,1%) широко используется хромовокислый натрий. Другим хорошим ингибитором коррозии Fe является гексаметафосфат натрия (IX § 5 доп. 42). Пассивирующим действием на железо обладает также ион OH'. Напротив, повышение концентрации ионов H^+ (например, благодаря растворению CO_2 в соприкасающейся с железом воде) ведет к значительному ускорению его коррозии. Типичные формы зависимости скорости коррозии различных металлов от pH среды показаны на рис. XIV-31. В качестве конкретного примера на рис. XIV-32 дана кривая для цинка.

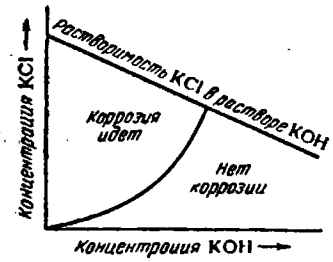


Рис. XIV-33. Влияние на коррозию железа смесей KCl и KOH.

87) Всякое воздействие, способствующее снятию с металла защитной пленки или ее разрыхлению, усиливает коррозию. Одним из наиболее энергичных ее стимуляторов является Cl', действием которого обусловлено, в частности, особенно быстрое разрушение большинства металлов морской водой. Громадную роль играет содержание в воде растворенного кислорода, ускоряющего коррозию связыванием ее первичных продуктов. При одновременном наличии и стимулятора, и ингибитора коррозии устойчивость металла сильно зависит от соотношения их концентраций (рис. XIV-33).

88) Для предотвращения коррозии трубопроводов и ряда других стальных конструкций иногда применяется т. н. протекторная защита: создается электрический контакт защищаемого объекта с протектором — более активным металлом (обычно Zn, Mg, Al или их сплавом). При таком контакте возникает гальваническая пара типа Zn—Fe (рис. XIV-30) и коррозии подвергается протектор, а не сам защищаемый объект.

89) Интересен электрический метод защиты паровых котлов от коррозии. В котел помещают изолированный от его стенок анод, а катодом служат сами эти стенки. Пропускаемый сквозь такую установку слабый ток действует подобно гальванической паре Zn—Fe, т. е. подавляет первичную электрохимическую реакцию процесса коррозии и тем самым устраняет последнюю. Одновременно он препятствует осаждению на стенках котла плотного слоя накипи. Расход электроэнергии составляет при этом лишь около 2 *квт·ч* в день на 100 $м^2$ поверхности котла.

90) Для полного снятия с железных изделий слоя ржавчины без повреждения самой их поверхности пользуются обычно соляной или серной кислотой со специальными добавками, предотвращающими растворение металла. По ингибиторам коррозии металлов имеются монографии *.

91) Рассматривавшаяся выше коррозия железа, в основе которой лежал электродный процесс (т. н. электрохимическая коррозия), представляет собой обычный случай. Однако большое значение имеет также коррозия этого металла, происходящая путем его непосредственного взаимодействия с другими веществами (т. н. химическая коррозия). Чаще всего она происходит при контакте нагретого железа с некоторыми газами, главным образом с воздухом. В результате такой (т. н. газовой) коррозии металл также разрушается.

92) При нагревании железа на воздухе рост слоя ржавчины происходит за счет движения навстречу друг другу (по пустотам кристаллических структур окислов) частиц железа и кислорода. Основное значение имеет диффузия ионов и электронов железа, в результате чего по мере удаления от поверхности металла последовательно образуются FeO, Fe_3O_4 и (при не очень высоких температурах) Fe_2O_3. Объем FeO в 1,8 раза, а объемы Fe_3O_4 и Fe_2O_3 (практически одинаковые) в 2,1 раза превышают объем того же числа атомов Fe. Этим различием объемов обусловлена непрочность пограничных связей и железа с пленкой FeO и последней с основной массой ржавчины (окалины), из-за чего она более или менее легко отделяется от металла.

93) Взаимодействие железа с водяным паром при высоких температурах ведет к образованию водорода и окислов Fe по уравнениям: $4H_2O + 3Fe \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2 +$ $+ 34$ *ккал* (ниже 570 °С) и $H_2O + Fe \rightleftarrows FeO + H_2 +$ $+5$ *ккал* (выше 570 °С). Так как оба процесса обратимы, каждой температуре отвечает определенное состояние равновесия. Например, при 700 °С оно характеризуется отношением парциальных давлений водяного пара и водорода, приблизительно равным 0,4. Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению этого отношения; напротив, понижение — к его уменьшению. Следовательно, при сравнительно низких температурах кислород связывается преимущественно железом, а при более высоких — водородом. Избыток последнего способствует смещению равновесий влево, т. е. восстановлению окислов до металла (рис. XIV-34).

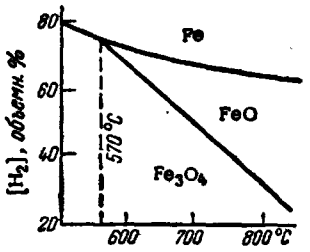


Рис. XIV-34. Восстановление окислов железа водородом.

На использовании рассматриваемой реакции основан один из методов технического получения водорода. Процесс проводят обычно около 700 °С. Окислившееся железо восстанавливают посредством накаливания в струе водяного или генераторного газа и затем возвращают в производство.

94) Хотя соединения низших (чем +2) валентностей Fe, Co и Ni относительно менее характерны для этих элементов, однако число таких соединений довольно велико. Наиболее давно известны и лучше других изучены *карбонильные* производные, простейшими представителями которых являются $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ и $Ni(CO)_4$.

95) Пентакарбонил железа представляет собой устойчивую на воздухе желтоватую жидкость (т. пл. —20 °С, т. кип. 103 °С, при 18 °С давление пара 28 *мм рт. ст.*). При охлаждении до —196 °С он обесцвечивается. Образование $Fe(CO)_5$ сопровождается выделением около 50 *ккал/моль*. Получают его обычно взаимодействием восстановленного (из FeO водородом при 350 °С) железа с CO при 150—200 °С и 100 *ат*.

Строение молекулы $Fe(CO)_5$ соответствует тригональной бипирамиде с атомом Fe в центре. Расстояния Fe—C в плоскости основания (d = 1,83 Å) несколько больше, чем

* Путилова И. Н., Балезин С. А., Барановник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. М., Госхимиздат, 1958. 184 с.

Алцыбеева А., Левин С. Ингибиторы коррозии металлов. Л., «Химия», 1968. 262 с.

перпендикулярно к ней (d = 1,81 Å), а d(CO) = 1,14 Å. Энергия связи Fe—C оценивается в 59 *ккал/моль*. Для ее силовой константы дается значение k = 2,5. Пентакарбонил железа диамагнитен. Его потенциал ионизации равен 8,53 *в*.

96) При сгорании на воздухе паров $Fe(CO)_5$ образуется очень чистая и мелко раздробленная Fe_2O_3, находящая применение в качестве активного слоя магнитофонных лент и полировочного материала. В отсутствие воздуха пары $Fe(CO)_5$ выше 130 °C разлагаются на окись углерода и металлическое железо, очень мелкие (0,5 ÷ 20 *мк*) частицы которого имеют шаровидную форму и обладают большой твердостью. Последовательным образованием и распадом $Fe(CO)_5$ обусловлено, в частности, иногда наблюдающееся накопление наростов металлического железа на отдельных частях газовых горелок.

97) Частицы карбонильного железа легко намагничиваются и размагничиваются. На этом основано устройство порошковых муфт сцепления. Такая муфта представляет собой некую замкнутую форму, охватывающую две непосредственно не связанные друг с другом части передающего движение вала, заполненную порошком карбонильного Fe (лучше — с примесью ZnO) и находящуюся в поле действия сильного электромагнита. Если последний не включен, частицы порошка свободно перемещаются и движение от одной части вала к другой не передается. Напротив, при включенном электромагните намагниченные частицы слипаются друг с другом, прочно соединяя обе части вала. Таким образом, снабженный электромагнитной порошковой муфтой механизм может быть быстро включен или выключен. Подобные устройства используются, в частности, на ракетах (для управления газовыми рулями и др.).

98) Пентакарбонил железа почти нерастворим в воде (и медленно гидролизуется ею), но легко растворяется во многих органических растворителях. В разбавленном эфирном растворе при —80 °C молекулы хлора, брома или иода непосредственно присоединяются к $Fe(CO)_5$. Окрашенные в цвета от желтоватого (Cl) до коричнево-красного (I) продукты присоединения состава $Fe(CO)_5Г_2$ малоустойчивы и при нагревании переходят с отщеплением одной молекулы CO в карбонилгалогениды общей формулы $Fe(CO)_4Г_2$. По ряду I—Br—Cl температура перехода повышается, составляя соответственно —35, —10 и 0 °C. Сами окрашенные в цвета от желтого (Cl) до почти черного (I) карбонилгалогениды $Fe(CO)_4Г_2$ в зависимости от природы галоида распадаются при различных температурах: 10 (Cl), 55 (Br), 75 °C (I). В присутствии воды они отщепляют CO и дают соответствующие галоидные соли двухвалентного железа. Интересно меняются в ряду Cl—Br—I теплоты реакций по схемам:

$$Fe(CO)_5 + Г_2 = Fe(CO)_4Г_2 + CO + Q_1 \quad \text{и} \quad FeГ_2 + 4CO = Fe(CO)_4Г_2 + Q_2$$

Для Q_1 имеем последовательность +46, +34 и +17 *ккал*, тогда как для Q_2 она обратна: +18, +28, +39 *ккал*. Были описаны также отдельные представители карбонилгалидов железа состава: $Fe(CO)_3Г_2$, $Fe(CO)_2Г_3$, $Fe(CO)_2Г_2$ и $Fe(CO)_2Г$.

99) Известен ряд продуктов частичного или полного замещения окиси углерода в $Fe(CO)_5$ на другие нейтральные молекулы. Примерами могут служить $Fe(CO)_4NH_3$ и $Fe(CO)_3(SbCl_3)_2$. Особенно интересны производные типа $Fe(CO)_{5-x}(PF_3)_x$, полученные длительным нагреванием смеси $Fe(CO)_5$ и PF_3 до 150—280 °C под давлением (14—34 *атм*).

100) Крайний член этого ряда — $Fe(PF_3)_5$ — был отдельно синтезирован нагреванием смеси безводного FeI_2 с порошком Cu в атмосфере сжатого PF_3 (140 °C, 500 *атм*). Он представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество (т. пл. 45 °C), диамагнитное, летучее и хорошо растворимое в органических растворителях. Водой $Fe(PF_3)_5$ медленно разлагается. В отвечающем ему бесцветном гидридном производном — $H_2Fe(PF_3)_4$ (т. пл. —80 °C) — атомы водорода могут быть замещены и на металл (K), и на галоид (Cl, Br, I). Из смешанных производных интересен красный $Fe(NO)_2(PF_3)_2$ (т. пл. —72, т. кип. 97 °C).

101) В жидком хлористом водороде ферропентакарбонил способен присоединять протон, и при низких температурах была изолирована соль состава $[Fe(CO)_5H]PF_6$. Из других его реакций следует отметить протекающее по схеме $Fe(CO)_5 + 2CCl_4 =$

$= FeCl_2 + C_2Cl_6 + 5CO$ взаимодействие с четыреххлористым углеродом. Гладко протекающая в эфирном растворе реакция, по уравнению $Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 + 5CO$ показывает, что при разложении кислотой содержащееся в карбонииле железо ведет себя аналогично металлическому Fe.

102) При действии на пентакарбонил железа щелочей (в вакууме) образуется карбонилгидрид железа, например, по схеме $Fe(CO)_5 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Fe(CO)_4H_2$. Это бесцветное вещество (т. пл. —70 °С) обладает тошнотворным запахом и уже выше —10 °С начинает разлагаться с отщеплением водорода.

Пространственное строение $H_2Fe(CO)_4$ отвечает тетраэдру из групп CO с атомом Fe в центре [d(FeC) = 1,8 Å], причем протоны внедрены, по-видимому, в электронное облако центрального атома [d(HFe) = 1,1 Å]. Для силовой константы связи Fe—C дается значение $k = 4{,}1$.

Под действием кислорода воздуха $H_2Fe(CO)_4$ самовоспламеняется. Напротив, в отсутствие кислорода его водные растворы устойчивы. Кислотная функция водородов рассматриваемого карбонилгидрида выражена вполне отчетливо ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$): для него известны и кислые, и средние соли, например $NaHFe(CO)_4$ и $Na_2Fe(CO)_4$. Вместе с тем при действии на $Fe(CO)_4H_2$ иода образуется $Fe(CO)_4I_2$. Таким образом, водороды карбонилгидрида могут быть замещены и на металл, и на галоид. Известны также продукты замещения водорода на некоторые радикалы (например, $—SiH_3$).

Из отдельных металлических производных карбонилгидрида интересно красное диамагнитное $Sn[Fe(CO)_4]_4$, строение молекулы которого показано на рис. XIV-35

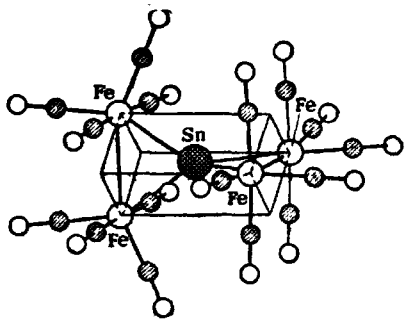


Рис. XIV-35. Схема строения молекулы $Sn[Fe(CO)_4]_4$.

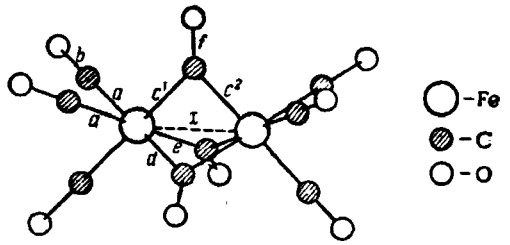


Рис. XIV-36. Строение молекулы $Fe_2(CO)_9$.

[d(SnFe) = 2,54 Å]. Следует также отметить образующуюся по схеме $HgCl_2 + H_2Fe(CO)_4 = HgFe(CO)_4 + 2HCl$ желтую соль ртути. Она устойчива на воздухе, не взаимодействует с кислотами, а при нагревании разлагается (на Hg, Fe и CO) лишь около 150 °С. Однако с иодом соль эта реагирует по схеме $2I_2 + HgFe(CO)_4 = HgI_2 + Fe(CO)_4I_2$ уже в обычных условиях. Последнее соединение известно в *цис-* и *транс*-формах, способных обратимо переходить друг в друга.

103) Пентакарбонил железа хорошо растворим в жидком аммиаке. При 20 °С (под давлением) они реагируют по схеме: $Fe(CO)_5 + 4NH_3 = (NH_4)_2Fe(CO)_4 + CO(NH_2)_2$. Взаимодействие $Fe(CO)_5$ в аммиачной среде с металлическим натрием количественно протекает по уравнению: $Fe(CO)_5 + 2Na = Na_2Fe(CO)_4 + CO$. Процесс этот (при отсутствии избытка Na) является наиболее удобным методом получения $Na_2Fe(CO)_4$. В отличие от $HgFe(CO)_4$ соль эта малоустойчива и пирофорна.

104) При хранении $Fe(CO)_5$ на свету происходит частичное отщепление от него CO, сопровождающееся выделением оранжевых кристаллов состава $Fe_2(CO)_9$. В сухом воздухе они устойчивы, но нагревание выше 100 °С вызывает их разложение. Дижелезононакарбонил нелетуч, почти нерастворим в воде, эфире и бензоле, немного растворим в спиртах и ацетоне, несколько лучше — в пиридине и толуоле.

105) Рентгеноструктурное исследование кристаллов $Fe_2(CO)_9$ привело к строению молекулы, показанному на рис. XIV-36 (с параметрами: $a = 1{,}9$, $b = 1{,}15$, $c = 1{,}8$,

$f = 1{,}3$, $x = 2{,}46$ Å; $\angle ab = 180°$, $\angle cd = \angle de = \angle ec = 78°$, $\angle aa = 94°$, $\angle cc = 87°$). Предполагается, что центральные карбонильные группы имеют строение $=C=\ddot{O}$ и валентно связаны с атомами железа, тогда как крайние имеют обычное для окиси углерода строение $:C \leqq O:$ и присоединены к атомам железа донорно-акцепторными связями. Волновые числа (III § 6 доп. 12) периферических карбонильных групп обычно лежат в интервале $2100 \div 2000$ $см^{-1}$, а центральных — в интервале $1900 \div 1800$ $см^{-1}$.

Так как внешний электронный слой каждого атома железа содержит при этом нечетное число электронов (25), диферро-нонакарбонил должен был бы проявлять сильно выраженный парамагнетизм. Однако в действительности он диамагнитен. Это может быть обусловлено либо антипараллельностью спинов обоих изолированных электронов (без взаимодействия между ними), либо их спариванием с образованием прямой связи между атомами железа. Так как разделяющее эти атомы расстояние (2,46 Å) практически равно характерному для металла (2,48 Å), обычно принимается второе толкование.

Однако ядерное расстояние в металле всегда значительно больше, чем в соответствующей двухатомной молекуле (например, для Cu и Cu_2 имеем 2,55 и 2,22 Å). Отсюда следует, что сходство по ядерному расстоянию с металлом само по себе не является свидетельством наличия валентной связи между атомами в комплексе.

106) На $Fe_2(CO)_9$ похож по общему типу комплекс $(CO)_3Fe(NH)_2Fe(CO)_3$, в котором место трех центральных карбонильных групп занимают две имидные. Он представляет собой оранжево-желтое твердое вещество (т. пл. 82 °C) с характерным запахом, способное к возгонке в высоком вакууме и растворимое в органических растворителях. Наличие большого дипольного момента ($\mu = 3{,}28$) указывает на нелинейность молекулы. Так как атомы железа в данном случае имеют четное число электронов, прямая связь между ними, вероятно, отсутствует.

107) Интересным производным $Fe_2(CO)_9$ является полученное действием на него иода белое вещество состава $Fe_2(CO)_8I_2$ с вероятной структурой $(CO)_4IFeFeI(CO)_4$. При нагревании выше —5 °C оно плавится, давая красную жидкость, цвет которой обусловлен, по-видимому, наличием отдельных молекул $FeI(CO)_4$. Растворы димера в органических растворителях имеют лишь бледно-красную окраску и диамагнитны, что указывает на незначительность его диссоциации.

108) Одним из продуктов термического разложения $Fe_2(CO)_9$ при сравнительно низких температурах является $Fe_3(CO)_{12}$. Обычно его получают по схеме $3H_2Fe(CO)_4 + 3MnO_2 = Fe_3(CO)_{12} + 3MnO + 3H_2O$, используя восстановительные свойства $H_2Fe(CO)_4$ (для потенциалов систем $[Fe(CO)_4]^{2-}/[Fe(CO)_4]_3$ и $[HFe(CO)_4]^-/[Fe(CO)_4]_3$ даются значения E_0 соответственно —0,74 и —0,35 *в*).

Рассматриваемый карбонил представляет собой черные кристаллы, заметно летучие (при 60 °C давление пара 0,1 *мм рт. ст.*) и очень чувствительные к действию воздуха (окисляются до Fe_2O_3). В качестве температуры его термического разложения дается 140 °C, но фактически оно начинается раньше. В воде $Fe_3(CO)_{12}$ нерастворим и по отношению к ней устойчив (может даже перегоняться с водяным паром). Устойчив он также к действию сильных кислот и растворов щелочей. В органических растворителях $Fe_3(CO)_{12}$ растворяется лишь немного (с образованием темно-зеленых растворов).

109) Строение молекулы $Fe_3(CO)_{12}$ пока не ясно. Рентгеновское исследование кристалла указывает на треугольное расположение атома железа [$d(FeFe) \approx 2{,}8$ Å], а данные инфракрасной спектроскопии говорят за подобную $Fe_2(CO)_9$ структуру типа $(CO)_8Fe(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3$. Возможна и структура $(CO)_4Fe(CO)_2Fe(CO)_2Fe(CO)_4$. Подобно двум другим карбонилам железа, $Fe_3(CO)_{12}$ диамагнитен.

110) Со спиртовыми растворами щелочей $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ реагируют по схеме: $Fe_m(CO)_n + 4KOH = K_2CO_3 + K_2[Fe_m(CO)_{n-1}] + 2H_2O$. Как и исходные карбонилы, светло-коричневый $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ и коричнево-красный $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ диамагнитны. Отвечающие им свободные кислоты неустойчивы, но соли их с некоторыми объеми-

стыми комплексными катионами были выделены. Примерами могут служить умеренно растворимые в воде $[Ni(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}]$ и $[Ni(NH_3)_6][HFe_3(CO)_{11}]_2$. Была получена также соль состава $[Co(C_5H_5)_2]_2[Fe_4(CO)_{13}]$, производящаяся от не выделенного пока карбонила $Fe_4(CO)_{14}$.

111) Действием на $Fe_3(CO)_{12}$ иода могут быть получены неустойчивые на воздухе бесцветные кристаллы $Fe_2(CO)_8I_2$ (т. пл. —5 °С). При комнатной температуре пары этого вещества практически полностью диссоциированы на имеющие красный цвет молекулы $Fe(CO)_4I$.

112) Взаимодействием $Fe_3(CO)_{12}$ с углеводородом ацетиленового ряда ($C_3H_7C{\equiv}CH$) было получено очень немного карбонило-карбидного производного железа состава $Fe_5(CO)_{15}C$. Оно представляет собой черные кристаллы, растворимые в бензоле с образованием красновато-серого раствора, а при нагревании выше 110 °С разлагающиеся. Вещество диамагнитно.

В основе строения его молекулы лежит тетрагональная пирамида, образованная атомами железа [d(FeFe) = 2,64 Å], каждый из которых связан с тремя молекулами CO [в среднем d(FeC) = 1,75 и d(CO) = 1,17 Å]. Атом углерода располагается несколько ниже плоскости основания пирамиды и расстояния от него до атома Fe вершины (1,96 Å) несколько больше, чем до каждого из четырех других (1,89 Å). Авторы исследования считают этот атом углерода пентакоординированным. По-видимому, для такого суждения нет достаточных оснований.

113) *Тетракарбонил никеля* $[Ni(CO)_4]$ представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —19, т. кип. 43 °С). Сравнительно легко протекающим образованием этого соединения пользуются иногда для отделения никеля от сопровождающих его в рудах других металлов. Для этого над нагретой до 80 °С предварительно восстановленной рудой пропускают ток окиси углерода, уносящий с собой образующийся $Ni(CO)_4$. Реакция идет по уравнению: $Ni + 4CO = Ni(CO)_4 + 39$ *ккал*. Смесь газов подвергают затем нагреванию до 200 °С, причем в результате распада $Ni(CO)_4$ выделяется очень чистый никель, а окись углерода возвращается в производство.

114) Структура молекулы $Ni(CO)_4$ отвечает правильному тетраэдру с атомом Ni в центре [d(NiC) = 1,84, d(CO) = 1,15 Å]. Данные отдельных авторов по силовым константам ее связей расходятся: k(NiC) = 1,95 ÷ 2,95; k(CO) = 16,0 ÷ 17,3. То же относится и к энергии связи Ni—C (39, 53, 68 или 73 *ккал/моль*). Ионизационный потенциал молекулы $Ni(CO)_4$ равен 8,35 *в*.

Карбонил никеля диамагнитен. Он почти нерастворим в воде и не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами, но в органических растворителях хорошо растворяется. При хранении $Ni(CO)_4$ в запаянной трубке он устойчив, а на воздухе постепенно окисляется. Смесь его паров с воздухом взрывчата.

115) Токсичность карбонила никеля значительно выше, чем окиси углерода. Отравление может быть вызвано не только вдыханием паров, но и всасыванием через кожу, причем симптомы его (затрудненность дыхания, посинение кожи, лихорадка) часто проявляются лишь через 12 и более часов. Имеется указание на то, что $Ni(CO)_4$ канцерогенен. Следует отметить наличие следов (порядка 10^{-5} вес.%) этого карбонила в табачном дыме.

116) Положение с энергией связи NiC может служить хорошим примером сложности подобных оценок. Если исходить из достаточно надежно установленной теплоты взаимодействия никеля с 4 молекулами окиси углерода (39 *ккал/моль*) и учесть теплоту сублимации металла (81 *ккал/г-атом*), то для газообразного состояния получим $Ni + 4CO = Ni(CO)_4 + 120$ *ккал/моль*. Отсюда энергия каждой связи Ni—C должна быть равна 120:4 = 30 *ккал/моль*.

Однако при этом молчаливо предполагается, что энергия связи CO в карбониле такова же, как в свободной молекуле окиси углерода (257 *ккал/моль*). Но для последней характерны d(CO) = 1,13 Å и k(CO) = 18,6. При переходе к карбонилу происходит, следовательно, увеличение ядерного расстояния и уменьшение силовой константы. И то, и другое невелико, но все же указывает на некоторое смещение электронной плотности (III § 5 доп. 8) от связи CO к связи NiC, что должно

сопровождаться соответствующим уменьшением энергии первой из них и увеличением энергии второй (в какой мере — неизвестно).

117) Взаимодействием $Ni(CO)_4$ со щелочными металлами в жидком аммиаке был получен гидрокарбонил никеля состава $H_2Ni_2(CO)_6$, растворимый при низких температурах в спиртах, ацетоне и пиридине. Его кислотные свойства выражены настолько слабо, что с аммиаком он дает не аммонийную соль, а аммиакат $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$. Под действием на последний воды образуются H_2, Ni и темно-красный раствор, содержащий ионы $[HNi_4(CO)_9]^-$ и $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$, для которых были получены малорастворимые в воде соли катиона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Другим путем образования подобных соединений — $Li_2[Ni_3(CO)_8]$, $M_2[Ni_4(CO)_9]$ (где M — Na, K) и $Mg[Ni_4(CO)_9]$ — является действие амальгам этих металлов на раствор $Ni(CO)_4$ в тетрагидрофуране. Взаимодействием солей Li и Na с H_3PO_4 были получены соответствующие малоустойчивые гидрокарбонилы: темно-красный $H_2[Ni_3(CO)_8]$ и черно-фиолетовый $H_2[Ni_4(CO)_9]$. Константа кислотной диссоциации иона $[HNi_4(CO)_9]^-$ имеет порядок 10^{-10}. Помимо приведенных выше, известны и некоторые другие соли $H_2Ni_4(CO)_9$, например красно-коричневая $Cd[Ni_4(CO)_9]$. Все они очень чувствительны к окислению. Для аниона $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$ предложена структура, согласно которой расположенные в вершинах тетраэдра атомы Ni связаны между собой мостиковыми карбонильными группами, причем три атома имеют еще по одной комплексно присоединенной CO-группе, а четвертый — свободную электронную пару.

118) Из смешанных карбонильных производных никеля следует отметить комплексы типа $Ni(CO)_n(PF_3)_{4-n}$, известные вплоть до $Ni(PF_3)_4$ [$d(NiP) = 2{,}10$, $d(PF) = 1{,}56$ Å]. Вещество это представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —55, т. кип. 71 °C). Получены были также $Ni(PCl_3)_4$, $Ni[P(CH_3)_3]_4$ и $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$. Последнее соединение интересно тем, что ниже —35 °C в эфирном растворе взаимодействует с молекулярным кислородом, образуя $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O_2)$.

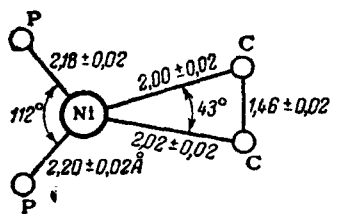


Рис. XIV-37. Схема окружения атома Ni в $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(C_2H_4)$.

119) Аналогичный по составу этиленовый комплекс — $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(C_2H_4)$ — был изучен рентгеноструктурно. Как видно из рис. XIV-37, углеродные атомы этилена расположены симметрично относительно комплексообразователя, а связь между ними по длине промежуточна между двойной (1,34 Å) и простой (1,54 Å). Плоскость CNiC повернута на 12° относительно плоскости PNiP. Хотя эти данные относятся к кристаллу (в котором структура индивидуальной молекулы может быть искажена), тем не менее они говорят за наличие прямых валентных связей Ni—C. По-видимому, прямые валентные связи Ni—O имеются и в приведенном выше комплексе с O_2, так как при его гидролизе (в насыщенном водой эфире) образуется H_2O_2.

120) Взаимодействие при 0 °C избытка $Ni(CO)_4$ с дифосфортетрахлоридом ведет к образованию устойчивого лишь при низких температурах твердого желтого $P_2Cl_4[Ni(CO)_3]_2$. Подобным же образом могут быть получены кристаллы $P_4O_6[Ni(CO)_3]_4$. Во всех рассмотренных случаях атомы трехвалентного фосфора выступают как доноры, замещая молекулы CO без изменения значности никеля.

121) *Карбонил кобальта* может быть получен взаимодействием $CoCO_3$ при 160 °C со смесью H_2 и CO под высоким давлением (~300 *атм*). Он диамагнитен и представляет собой оранжевые кристаллы (т. пл. 51 °C), нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся в органических растворителях. Кристаллы эти несколько летучи и в вакууме способны возгоняться (давление пара 0,07 *мм рт. ст.* при 15 °C и 10 *мм рт. ст.* при 45 °C). Отмечалось, что карбонил кобальта значительно менее токсичен, чем карбонилы Ni и Fe.

122) Потенциал ионизации молекулы $Co_2(CO)_8$ равен 8,55 *в*. Ее строение отвечает формуле $(CO)_5Co(CO)_2Co(CO)_5$, а общий внешний вид показан на рис. XIV-38. Для мостиковых карбонильных групп $d(CoC) = 1{,}92$ Å, а для внешних — 1,80 Å.

Однако существуют также молекулы с изомерной структурой $(CO)_4CoCo(CO)_4$ и связью только между атомами кобальта [d(CoCo) = 2,54 А, энергия связи 13 *ккал/моль*], причем по теплоте образования форма II отличается от формы I лишь на 1,3 *ккал/моль*. Имеется указание на то, что смесь обоих изомеров содержит даже кристалл, а для раствора в пентане было найдено равновесное содержание 43% I + + 57% II при комнатной температуре, или 84% I + 16% II при —104 °С.

123) При контакте с воздухом $Co_2(CO)_8$ постепенно окисляется до фиолетового основного карбоната кобальта. Свободные галоиды полностью переводят его в $CoГ_2$. Сильными щелочами он разлагается по схеме $6Co_2(CO)_8 + 8OH' = 4CO_3'' + 4HCo(CO)_4 + Co_4(CO)_{12}$, а слабыми — по схеме $3Co_2(CO)_8 + 4H_2O = 2Co(OH)_2 + 4HCo(CO)_4 + 8CO$. Кислоты на него почти не действуют. С ацетиленом (и его алкильными производными) идет реакция по схеме $Co_2(CO)_8 + HCCH = 2CO + (CO)_3CoHCCHCo(CO)_3$.

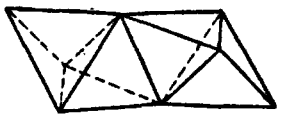


Рис. XIV-38. Схема строения $Co_2(CO)_8$.

124) Нагревание $Co_2(CO)_8$ чуть выше точки плавления ведет к частичному отщеплению CO с образованием черного карбонила $Co_4(CO)_{12}$, в свою очередь распадающегося выше 60 °С на металл и окись углерода. В замкнутом пространстве между обоими карбонилами устанавливается равновесие, положение которого зависит от температуры. Для строения $Co_4(CO)_{12}$ была предложена модель с тетраэдрическим расположением атомов кобальта, каждый из которых связан с двумя мостиковыми карбонильными группами, одновременно имея прямую связь с другими атомами кобальта [d(CoCo) = 2,49 А]. Известен и черный $Co_6(CO)_{16}$, производными которого можно считать такие соли, как $K_2[Co_6(CO)_{15}]$ и $K_4(Co_6(CO)_{14}]$. Подобно последней из них, красный цвет имеют и соли типа $M[Co_3(CO)_{10}]$ (где M — Li, Na, K), полученные взаимодействием $Co_2(CO)_8$ с соответствующим щелочным металлом в эфирной среде.

125) Образующийся при взаимодействии карбонила кобальта со щелочами его г и д р о к а р б о и и л — $HCo(CO)_4$ — может быть получен непосредственным синтезом по схеме $2Co + 8CO + H_2$ (при нагревании под давлением), но гораздо удобнее его получать по схемам $2Co(OH)_2 + 8KOH + 11CO = 3K_2CO_3 + 2KCo(CO)_4 + 6H_2O$ и затем $KCo(CO)_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCo(CO)_4$. В присутствии KCN первая реакция протекает при обычных условиях; вторая должна проводиться при сильном охлаждении.

Ниже точки плавления (—26 °С) гидрокарбонил кобальта представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, но при плавлении он желтеет вследствие начинающегося разложения на H_2 и $Co_2(CO)_8$. Это иногда используют для получения карбонила кобальта без применения высоких давлений. По изменению давления пара с температурой (II § 6 доп. 6) для $HCo(CO)_4$ была рассчитана точка кипения +10 °С. В токе окиси углерода он может перегоняться без заметного разложения. Газообразный $HCo(CO)_4$ имеет тошнотворный запах и очень ядовит.

Кобальт в его молекуле тетраэдрически окружен карбонильными группами [d(CoC) = 1,81 А] и непосредственно связан с водородом [d(CoH) = 1,59 А, κ = 2,2]. Для иона $[Co(CO)_4]^-$ дается κ(CoC) = 3,6.

Растворимость $HCo(CO)_4$ в воде равна 0,06 *моль/л*. В отсутствие кислорода растворы довольно устойчивы, причем карбонилгидрид ведет себя как сильная кислота. Восстановительный потенциал системы $2[Co(CO)_4]' \rightleftarrows [Co(CO)_4]_2 + 2e$ равен —0,4 *в*.

126) Известно много соединений, которые могут рассматриваться как продукты замещения водорода $HCo(CO)_4$ на металлы (Na, Ag, Zn, Sn, Pb, Tl и др.), комплексные ионы $([Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(C_5H_5N)_6]^{2+}$, $[Co(CH_3COCH_3)_6]^{2+}$ и др.) или радикалы (CH_3, SiH_3, $[Mn(CO)_5]$ и др.). Для их получения чаще исходят не из карбонилгидрида, а из карбонила кобальта. Например при взаимодействии $Co_2(CO)_8$ с ртутью (в гексане и атмосфере CO) образуется $Hg[Co(CO)_4]_2$, а с аммиаком идет реакция по уравнению: $3Co_2(CO)_8 + 12NH_3 = 8CO + 2[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2$.

Большинство рассматриваемых соединений имеет не солеобразный, а ковалентный характер и весьма чувствительно к окислению, но термическая их устойчивость может быть очень различной. Например, $CH_3Co(CO)_4$ разлагается уже выше —35 °С, тогда как $CF_3Co(CO)_4$ перегоняется при 91 °С без разложения.

127) Особенно устойчивы оранжевые кристаллы $Hg[Co(CO_4)]_2$ [d(CoHg) = 2,50 А], нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся в органических растворителях (отличие от $HgFe(CO)_4$). Вещество это служит удобным исходным продуктом для получения ряда производных карбонилгидрида (например, путем обменного разложения с сульфидами других металлов).

Исходя из него были, в частности, получены интересные производные типа $Hg[Co(CO)_3(ЭR_3)_2]_2$ (где Э—P, As, Sb, а R—C_6H_5) с необычным для кобальта координационным числом 5. Вероятно, в действительности это не так, а шестое место занято атомом ртути, образующим прямые валентные связи с обоими атомами кобальта. Вещества эти весьма устойчивы и нерастворимы в обычных растворителях.

128) Следует отметить еще некоторые соединения. Так, получаемый азбалтыванием эфирного раствора $Co_2(CO)_8$ с амальгамой натрия бесцветный $NaCo(CO)_4$ растворим в эфире (14 *г/л* при 18 °С), что для типичных солей нехарактерно. Хорошо растворяются в органических растворителях производные двух- и трехвалентных металлов (а также Tl^+), тогда как в воде они нерастворимы. Напротив, соли комплексных катионов, как правило, в воде растворяются. Интересно, что для рения известны и $[Re(CO)_6][Co(CO)_4]$, и получаемый его термическим разложением при 60 °С $[Re(CO)_5][Co(CO)_4]$. Этот оранжево-красный диамагнитный комплекс (т. пл. 66 °С) разлагается лишь при 148 °С. Вероятно, в нем имеется прямая связь Re—Co. Подобная же связь между тремя разными металлами содержится, по-видимому, в комплексе $(C_5H_5)(CO)_2FeHgCo(CO)_4$, который представляет собой устойчивое на воздухе оранжево-красное кристаллическое вещество.

129) Продукты замещения водорода $HCo(CO)_4$ на галоид неизвестны, но были получены галиды состава $Г[Co(CO)_3PR_3]$, где Г—I, Br, а R—C_6H_5. Они представляют собой диамагнитные твердые вещества, хорошо растворимые в бензоле, светочувствительные и окисляющиеся на воздухе. Амальгама натрия легко переводит их в $Na[Co(CO)_3PR_3]$. Комплексы типа $(PR_3)_3CoГ$ (где Г—Cl, Br, I) имеют $M_{эфф} = 3{,}1$ и, по-видимому, тетраэдрическое строение.

130) Трифторфосфиновые производные кобальта — $[Co(PF_3)_4]_x$ — имеют полимерный характер и представляют собой фиолетовые кристаллы.

130) Аналогичный гидрокарбонилу $HCo(PF_3)_4$ был получен взаимодействием $CoI_2 + Cu$ с PF_3 (250 *атм*, 200 °С). Это зеленоватое вещество (т. пл. —51, т. кип. 80 °С) постепенно разлагается на воздухе, но термический его распад наступает лишь выше 250 °С. В водном растворе оно ведет себя как сильная кислота, дающая с объемистыми катионами малорастворимые соли. Известен и светло-желтый $H[Co(CO)(PF_3)_3]$ (т. пл. —67, т. кип. 81 °С), сходный по свойствам с $HCo(PF_3)_4$. Действием амальгамы калия на его эфирный раствор был получен бесцветный кристаллический $K[Co(CO)(PF_3)_3]$. Соль эта способна длительно сохраняться на воздухе, а ее водные растворы нейтральны и устойчивы даже при нагревании. Получен был и аналогичный по свойствам $K[Co(PF_3)_4]$. Вместе с тем известен и коричневый $Co(PF_3)_4I$, т. е. водород $HCo(PF_3)_4$ может быть замещен не только на металл, но и на галоид. Из смешанных производных интересен красный $Co(NO)(PF_3)_3$ (т. пл. —92, т. кип. 81 °С).

131) На карбонилы Fe, Co и Ni во многом похожи их *нитрозильные* производные. Обусловлено это известным сходством NO как донора с окисью углерода. Однако между ними есть и существенное различие: если в общее с центральным атомом электронное облако молекула CO вносит д в а электрона, то имеющая на электрон больше молекула NO вносит их т р и. Кроме того, вследствие наличия непарного электрона, окись азота может функционировать также в качестве положительного (NO^+) или отрицательного (NO^-) иона, что вообще исключено для окиси углерода. В какой

именно форме содержит NO тот или иной нитрозил, большей частью установить трудно и по данному вопросу существует еще много неясностей.

132) Замещение в карбонилах части CO-групп на NO-группы ведет к образованию нитрозокарбонилов. Так идет, например, реакция по схеме $Co_2(CO)_6 + 2NO = 2CO + 2Co(CO)_3NO$. При обычной температуре она протекает медленно, но около 40 °C очень быстро. Осуществить обратное замещение NO на CO не удается, но выше 55 °C начинается отщепление NO с образованием $Co_4(CO)_{12}$. В токе азота при 50 °C рассматриваемый карбонил может быть перегнан без разложения.

133) Молекула $Co(CO)_3NO$ диамагнитна, полярна ($\mu = 0{,}43$) и является тетраэдром с атомом кобальта около центра [d(CoC) = 1,83, d(CoN) = 1,76 Å]. Расстояние NO в ней (1,10 ± 0,04 Å) промежуточно между характерными для свободной молекулы NO (1,15 Å) и иона NO^+ (1,06 Å). Для силовых констант связей даются значения κ(CoC) = 2,9, κ(CoN) = 3,9, κ(CO) = 16,6, κ(NO) = 14,0.

При обычных условиях $Co(CO)_3NO$ представляет собой темно-красную летучую жидкость (при 20 °C давление пара 65 *мм рт. ст.*). Твердое вещество (т. пл. —1 °C) имеет желтый цвет. В воде $Co(CO)_3NO$ нерастворим (и очень устойчив при хранении под ней), а с большинством органических растворителей смешивается в любых соотношениях.

134) Взаимодействие по схеме $Fe(CO)_5 + 2NO = 3CO + Fe(CO)_2(NO)_2$, медленное при обычной температуре, быстрее идет при нагревании (не выше 50 °C). Как видно из уравнения, 2 молекулы трехэлектронного донора (NO) замещают 3 молекулы двухэлектронного (CO). Строение $Fe(CO)_2(NO)_2$ отвечает почти правильному тетраэдру с атомом Fe около центра [d(FeC) = 1,84, d(FeN) = 1,77, d(CO) = 1,15, d(NO) = 1,12 Å]. Это темно-красное вещество (т. пл. 19 °C, давление пара при обычной температуре 20 *мм рт. ст.*) постепенно разлагается при хранении, легко окисляется на воздухе, а в жидком состоянии очень склонно к переохлаждению. Оно нерастворимо в воде, но растворимо в органических растворителях.

135) Восстановлением $Fe(CO)_2(NO)_2$ амальгамой натрия в тетрагидрофуране был получен желтый $Na[Fe(CO)_3NO]$. Вещество это крайне гигроскопично и чувствительно к действию воздуха. Известны и некоторые другие соли аниона $[Fe(CO)_3NO]^-$ (например, с Hg^{2+}), а также аналогичного аниона $[Fe(PF_3)_3NO]^-$.

136) Слабым нагреванием $Fe(CO)_5$ (ниже 45 °C) с окисью азота под давлением может быть получен тетранитрозил железа — $Fe(NO)_4$. Для строения его молекулы на основе данных инфракрасной спектроскопии была предложена формула $(O{\equiv}N)_3Fe^+(N{=}O)^-$ с тремя донорными и одной акцепторной группами NO. Это черное кристаллическое вещество малоустойчиво и очень реакционноспособно.

При внесении в разбавленный раствор H_2SO_4 оно тотчас разлагается с образованием $[Fe(NO)]SO_4$. Последний комплекс получается также и при непосредственном взаимодействии NO с раствором $FeSO_4$ и может быть выделен в виде нестойких красных кристаллов. Для него найдено $M_{эфф} = 3{,}90$ и ω(NO) = 1745 *см*$^{-1}$, что обычно рассматривается как свидетельство наличия в нем NO^+ и Fe^+ (т. е. восстановления железа окисью азота). Более вероятным представляется образование ковалентной связи Fe^{++}—NO с сохранением обеими частицами исходных формальных зарядов. Образованием этого комплекса по схеме $Fe^{\cdot\cdot} + NO = [FeNO]^{\cdot\cdot} + 11$ *ккал* пользуются иногда для открытия окиси азота или могущих выделять ее при распаде веществ.

137) Известны различные продукты замещения части нитрозильных групп $Fe(NO)_4$. Из них галиды типа $Fe(NO)_2Г$ малоустойчивы (причем по ряду I—Br—Cl устойчивость уменьшается). Для входящих в них нитрозильных групп κ(NO) = 14,0. Близкое значение [κ(NO) = 14,2] было найдено для $[Fe(NO)_2I]_2$, который является наиболее устойчивым представителем димерных галидов $[Fe(NO)_2Г]_2$. Строение его молекулы показано на рис. XIV-39. Димерен также $[Fe(NO)_2NH]_2$ с мостиковыми имидными группами. Напротив, $Fe(NO)_2(PF_6)_2$ мономерен. Он диамагнитен и представляет собой летучую красно-коричневую жидкость, разлагающуюся лишь при 118 °C.

138) Давно известны красная $Na[Fe(NO)_2S]\cdot 4H_2O$ и желтая $K[Fe(NO)_2S_2O_3]\cdot H_2O$ соли. Первая из них может быть получена обработкой щелочью продукта взаимодей-

ствия NO со взвешенным в растворе Na_2S сернистым железом, вторая образуется при пропускании NO в содержащий $K_2S_2O_3$ раствор $FeSO_4$. Подобные производные кобальта и никеля имеют несколько иной состав — $K_3[Э(NO)_2(S_2O_3)_2]$ и представляют собой легкорастворимые в воде кристаллы бронзового (Co) или синего (Ni) цвета. Они образуются при хранении смеси соли соответствующего металла и $Na_2S_2O_3$ в атмосфере NO и являются сравнительно устойчивыми, так как могут быть растворены в воде и вновь выделены из раствора без разложения.

139) Черное димерное производное $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$ имеет $\mu = 1{,}88$ (в бензоле). Интересен диамагнитный двуядерный комплекс $(NO)_2Fe[P(C_6H_5)_2]_2Fe(NO)_2$, у которого $\mu = 2{,}53$ (в бензоле). Известно и аналогичное по составу соединение кобальта ($\mu = 1{,}67$), тогда как для никеля получен красно-коричневый тетрамер $[Ni(NO)PR_2]_4$ (где $R — C_6H_5$).

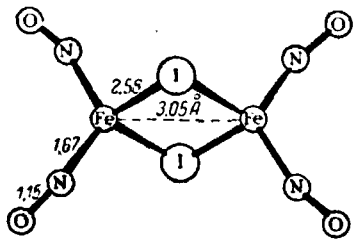


Рис. XIV-39. Строение молекулы $[Fe(NO)_2I]_2$.

140) При действии прямого солнечного света на смесь $Co_2(CO)_8$ с NO образуются черные кристаллы $Co(NO)_3$. Они термически устойчивы до 100 °C, но быстро разлагаются на воздухе. Молекула кобальттринитрозила имеет, по-видимому, структуру тетраэдра, в котором одна из углов занят свободной электронной парой центрального атома. Она является хорошим донором и с бортриметилом образует устойчивый на воздухе кристаллический $(ON)_2CoB(CH_3)_3$.

141) Нитрозогалиды простейшей формулы $Co(NO)_2Г$ могут быть получены взаимодействием $CoГ_2$ с NO в присутствии металлического цинка (Cl, Br) или без него (I). Они представляют собой коричнево-черные кристаллы (т. пл. 101, 116 и 131 °C), способные возгоняться в токе азота, а на воздухе постепенно разлагающиеся с отщеплением NO.

В парах и растворах соединения эти димеры (в бензоле $\mu = 1{,}0$), но в твердом состоянии димерность характерна лишь для хлорида, кристаллы которого слагаются из молекул $(NO)_2CoClClCo(NO)_2$ с хлорными мостиками [$d(CoCl) = 2{,}40$ Å, $\angle CoClCo = 90°$]. Кристаллы бромида слагаются из цепей типа $\cdots Co(NO)_2BrCo(NO)_2Br\cdots$ с параметрами $d(CoBr) = 2{,}60$ Å и $\angle CoBrCo = 109°$. Цепную структуру имеет в твердом состоянии и иодид. Характерное для этих соединений значение $\kappa(NO) = 14{,}7$.

142) Взаимодействием $[Co(NO)_2Cl]_2$ с PF_3 в присутствии меди (350 *ат*, 50 °C) был получен диамагнитный $Co(NO)(PF_3)_3$. Он представляет собой красно-коричневую жидкость (т. затв. —92, т. кип. 81 °C), легко переходящую в желтые пары, почти не имеющие запаха. Вещество это довольно устойчиво по отношению к воде и воздуху, но чувствительно к действию света. Термически оно разлагается лишь при 163 °C. Его аналогами являются неполярные мономерные соединения типа $Co(NO)(PR_3)_3$ (где $R—C_6H_5$ и др.).

143) В тетрагидрофуране $[Co(NO)_2Cl]_2$ уже при обычной температуре способен присоединять молекулы $ЭR_3$ (где Э—P, As, Sb, а $R—C_6H_5$ и др.), образуя черные мономерные диамагнитные соединения типа $Co(NO)_2ЭR_3Cl$. Подобным же образом реагируют бромид и иодид. Известен также ряд нитрозокарбонильных производных типов $Co(NO)(CO)(ЭR_3)_2$ и $Co(NO)(CO)_2ЭR_3$. Примером может служить плавящийся при 130 °C и растворимый в бензоле красный $Co(NO)(CO)_2P(C_6H_5)_3$.

144) Взаимодействие $Ni(CO)_4$ с окисью азота в различных средах ведет к образованию разнообразных производных иона $[NiNO]^+$, а под повышенным давлением нитроксида реакция идет главным образом по уравнению: $Ni(CO)_4 + 4NO = 4CO + Ni(NO)NO_2 + N_2O$. Голубой порошок $Ni(NO)NO_2$ нерастворим в воде, но растворяется в хлороформе. Отмечалось, что его термический распад (выше 90 °C) сопровождается сильным выделением света.

145) В присутствии воды или спиртов взаимодействие $Ni(CO)_4$ и NO идет иначе, а именно с образованием голубых соединений общей формулы $Ni(NO)(OR)_n(OH)_{3-n}$, где R — органический радикал. Соединения эти имеют структуру тетраэдра с атомом

никеля около центра. Для $Ni(NO)(OH)_3$ найден эффективный магнитный момент 2,97, что соответствует двум неспаренным электронам на атом никеля (ср. рис. XIV-21). Вместе с тем характерное для валентной связи в окиси азота волновое число оказалось равным 1828 $см^{-1}$, что говорит в пользу положительного заряда на этой молекуле. И то и другое вместе указывает на двухвалентность никеля в рассматриваемых соединениях.

146) В жидком хлористом водороде из $Ni(CO)_4$ и NOCl образуется $Ni(NO)_2Cl_2$, а взаимодействием паров исходных веществ (в атмосфере аргона) был получен термически устойчивый до 150 °С серо-зеленый порошок состава $Ni(NO)Cl_2$. Изучение магнитных свойств показало, что вещество это содержит 2 неспаренных электрона на атом Ni. Оно нерастворимо в бензоле, а при взаимодействии со способными к донорной функции растворителями отщепляет NO. Действие на него трифенилфосфина (в запаянной трубке при 100 °С) ведет к образованию синих игл состава $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(NO)Cl$. Известен и диамагнитный $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(NO)_2$, для которого $\mu = 4{,}26$ (в бензоле).

147) Взаимодействием NiI_2 с цинковой пылью в атмосфере NO при нагревании может быть получен нитрозо-иодид никеля состава Ni(NO)I. Он представляет собой зеленовато-черное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде и постепенно разлагаемое ею. Получены были также аналогичные бромид и хлорид. По-видимому, они тетрамерны, а молекула $[Ni(NO)Г]_4$ строится по типу тетраэдра с атомами Ni в вершинах и атомами Г в серединах граней. Для $\kappa(NO)$ даются значения 14,3 и 13,9. Вещества эти способны реагировать с молекулами $ЭR_3$ (где Э—P, As, Sb, а R—C_6H_5 и др.). Например, из иодида и $P(C_6H_5)_3$ был в абсолютном спирте получен диамагнитный $[Ni(NO)(PR_3)I]_2$.

148) Изонитрильные производные низших валентностей известны для всех трех элементов семейства железа. У самого Fe основными их типами являются $Fe(NO)_2(CNR)_2$, $Fe(CO)_4CNR$ и $Fe(CO)_3(CNR)_2$, где R—CH_3, C_6H_5 и др. Они представляют собой красно-коричневые (с NO) или бледно-желтые (с CO) кристаллические вещества.

149) Карбонил кобальта взаимодействует с изонитрилами по уравнению: $Co_2(CO)_8 + 5CNR = 4CO + [Co(CNR)_5][Co(CO)_4]$. Соли желтого катиона $[Co(CNR)_5]^+$, в котором кобальт имеет необычное для него координационное число 5, диамагнитны, весьма устойчивы и известны для многих одновалентных анионов. Катион этот имеет строение тригональной бипирамиды с атомом кобальта в центре [$d(CoC) = 1{,}87$ Å]. Получены также красные $[Co(NO)(CO)(CNR)_2]$ и $[Co(CO)(CNR)_3]$, где R—$C_6H_4CH_3$.

150) Ход реакции с CNR карбонила никеля зависит от природы R. Так, фенилизоцианид замещает все 4 карбонильные группы, а метилизоцианид — только 3. Как правило, изоцианиды никеля имеют общую формулу $Ni(CNR)_4$ и представляют собой желтые кристаллические вещества. Они гидрофобны и поэтому устойчивы к действию водных растворов кислот и щелочей. Молекулярный кислород переводит их в производные состава $(O_2)Ni(CNR)_2$ (ср. доп. 118). Карбонилизоцианид $Ni(CO)(CNCH_3)_3$ интересен тем, что входящая в его состав карбонильная группа очень прочно удерживается никелем.

151) Интересным цианамидным производным никеля является диамагнитный комплекс состава $Ni_2(CO)_2(NCNR_2)_2$ (где R—CH_3), полученный взаимодействием диметилцианамида с избытком $Ni(CO)_4$. Он представляет собой оранжево-красные кристаллы, чувствительные к действию воздуха, а при нагревании под вакуумом разлагающиеся на Ni, CO и $(CH_3)_2NCN$. Вероятно, каждый атом никеля в этом соединении координирован двумя мостиковыми группами CO и двумя атомами азота молекулы диметилцианамида.

152) Цианидные производные низших валентностей из элементов семейства Fe наиболее характерны для никеля. Их основными представителями являются $K_3[Ni(CN)_4]$, $K_4[Ni_2(CN)_6]$ и $K_4[Ni(CN)_4]$. Первое из этих соединений получено путем восстановления $K_2[Ni(CN)_4]$ гидразином в сильно щелочной среде. Оно представляет собой красное, очень реакционноспособное твердое вещество, магнитные свойства которого указывают на мономерную структуру (с неспаренным электроном у атома Ni).

Интересно, что подобные ему по составу ацетилидные производные диамагнитны, т. е. отвечают димерной формуле $K_6[Ni_2(C_2R)_8]$ (где R—H, CH_3, C_6H_5). Во влажном воздухе $K_3[Ni(CN)_4]$ быстро разлагается по уравнению: $4K_3[Ni(CN)_4] + 2H_2O + O_2 = 4K_2[Ni(CN)_4] + 4KOH$, а в его водном растворе (при отсутствии кислорода) возникает равновесие: $2[Ni(CN)_4]''' \rightleftarrows [Ni_2(CN)_6]'''' + 2CN'$.

153) Лучше изучен цианид Ni^{+1} состава $K_4[Ni_2(CN)_6]$, который является первичным продуктом взаимодействия металлического калия с $K_2[Ni(CN)_4]$ в жидком аммиаке (и может быть получен также действием водорода на $K_2[Ni(CN)_4]$ при 390 °C). Димерность структуры этого красного мелкокристаллического вещества вытекает из его диамагнетизма. Строение аниона $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ соответствует типу $(CN)_3NiNi(CN)_3$, т. е. он содержит валентную связь Ni—Ni ($d = 2{,}32$ Å). В щелочном водном растворе $K_4[Ni_2(CN)_6]$ довольно устойчив. При подкислении этого раствора осаждается оранжевый NiCN (вероятно, полимерный), способный поглощать окись углерода с образованием Ni(CO)CN.

154) В водном растворе $K_4[Ni_2(CN)_6]$ способен присоединять окись углерода, переходя в диамагнитный $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$. Это желтое кристаллическое вещество в щелочных средах устойчиво, а при подкислении разлагается по уравнению $2K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2] + 2HCl = 2KCl + 3K_2[Ni(CN)_4] + Ni(CO)_4 + H_2$. Окись азота легко замещает окись углерода с образованием оранжево-красного диамагнитного $K_2[Ni(CN)_3NO]$.

155) Более сильное восстановление аммиачного раствора $K_2[Ni(CN)_4]$ металлическим калием ведет к образованию желтого $K_4[Ni(CN)_4]$, который после освобождения от избытка аммиака приобретает цвет медн. Анион этой соли имеет строение тетраэдра с атомом никеля в центре. Соль весьма неустойчива и на воздухе быстро чернеет, а с водой реагирует по схеме $2K_4[Ni(CN)_4] + 2H_2O \rightarrow K_4[Ni_2(CN)_6] + 2KCN + 2KOH + H_2$. При взаимодействии $K_4[Ni(CN)_4]$ с окисью углерода [или $Ni(CO)_4$ с цианидами] образуются смешанные карбонилцианиды состава $K_3[Ni(CN)_3CO]$, $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ и $K[Ni(CN)(CO)_3]$. Из других производных Ni^0 следует отметить ацетилид $K_4[Ni(C_2H)_4]$ и образующиеся при взаимодействии в жидком аммиаке $K_4[Ni(CN)_4]$ с $Э(C_2H_5)_3$ (где Э—P, As, Sb) соединения типа $Ni(ЭR_3)_4$. Известен и белый кристаллический $Co[P(C_2H_5)_3]_4$.

156) Действием металлического калия на $K_3[Co(CN)_6]$ был получен $K_2[Co(CN)_4]$. Это бледно-желтое вещество при нагревании до комнатной температуры становится красно-коричневым. Даже следы воздуха вызывают его быстрое разложение.

Несколько лучше изучен получаемый аналогичным путем диамагнитный $K_8[Co_2(CN)_8]$, имеющий в структуре аниона связь Co—Co. Он представляет собой коричнево-фиолетовый порошок, пирофорный и немедленно выделяющий водород из воды.

157) Из карбонилцианидов кобальта известны $K_7[Co_2(CN)_7CO]$, $K_5[Co_2(CN)_5(CO)_3]$, $K_3[Co_2(CN)_3(CO)_5]$, $K_2[Co_2(CN)_2(CO)_6]$, $K_3[Co(CN)_3CO]$ и $Na_2[Co(CN)(CO)_3]$. Описан и диамагнитный $K[Co(CN)(NO)(CO)_2]$. Для железа со значностями ниже +2 цианидные производные не характерны.

158) Дипиридильные производные низших значностей кобальта — $[CoDipy_3]ClO_4$ и $CoDipy_3$ — представляют собой синие кристаллические вещества, быстро окисляющиеся на воздухе. То же относится к черному $FeDipy_3$, который окисляется до $[FeDipy_3]^{2+}$ даже водой и спиртом. Вместе с тем известен черный $NaFe(Dipy)_3$, в котором железо имеет значность —1. Для никеля описан обладающий пирофорными свойствами синий $Ni(Dipy)_2$.

159) Интересны подобные дибензолхрому (X § 2 доп. 32) комплексные производные гексаметилбензола (в дальнейшем — L) и некоторые «цены» (X § 2 доп. 34) рассматриваемых элементов. Так, известны CoL_2, $[CoL_2]^+$, FeL_2, $[FeL_2]^+$ и близкий к ним по характеру оранжевый $C_6H_6FeC_6H_6$ (т. пл. 104 °C). Все они очень чувствительны к воздуху.

160) Из «цеиов» известны $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, $C_5H_5Co(CO)_2$, $C_5H_5Co(PF_3)_2$, C_5H_5CoNO, $C_5H_5Ni(CO)_2$. Нагревание последнего соединения выше 130 °C ведет к потере частя CO с образованием $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$.

161) Как видно из приведенного выше материала, производные Fe, Co и Ni со значностями их атомов от +1 до —2 многочисленны, но еще сравнительно плохо изучены. Все они при обычных условиях более или менее неустойчивы. Однако химия этих соединений очень интересна и некоторые из них (например, карбонилы железа и никеля) уже находят разнообразные области использования.

162) Значность +2 является одной из двух наиболее характерных для элементов семейства железа. Радиусы ионов $Э^{2+}$ в кристаллах по ряду Fe (0,83) — Co (0,82) — Ni (0,78 Å) несколько уменьшаются. Отвечающие переходу $Э^{+2} + 2e = Э$ нормальные потенциалы Fe, Co и Ni равны соответственно —0,44, —0,28 и —0,23 *в* (в кислой среде) или —0,88, —0,73 и —0,72 *в* (в щелочной среде). Для констант кислотной диссоциации по схеме $[Э(OH_2)_n]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows [Э(OH_2)_{n-1}OH]^{\cdot} + H^{\cdot}$ даются значения $5 \cdot 10^{-9}$ (Fe), $6 \cdot 10^{-6}$ (Co) и $1 \cdot 10^{-10}$ (Ni). По-видимому, $n = 6$ для Fe^{2+} и Ni^{2+}, но лишь 4 для Co^{2+}.

163) Теплоты образования окислов ЭО из элементов равны 64 (Fe), 57 (Co) и 57 *ккал/моль* (Ni). Закись железа может быть получена нагреванием Fe_2O_3 в токе H_2 или CO, закиси кобальта и никеля — сильным прокаливанием их карбонатов в отсутствие воздуха. По кристаллической структуре все три закиси принадлежат к типу NaCl с d(ЭО), равными 2,17, 2,12 и 2,10 Å. Их точки плавления лежат соответственно при 1369, 1805 и 1984 °C. Для теплоты сублимации FeO дается значение 108 *ккал/моль*, а ее термический распад на элементы начинает становиться заметным лишь выше 2500 °C.

164) В процессе нейтрализации кислых растворов гидраты закисей Fe, Co и Ni осаждаются при значениях pH около семи. Действие щелочей на соли кобальта ведет первоначально к образованию синего осадка, который затем переходит в розово-красный $Co(OH)_2$. Смешанные гидроокиси железа того или иного промежуточного между $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ состава сразу образуются при действии щелочи на смесь солей двух- и трехвалентного железа.

165) Произведения растворимости свежеосажденных («активных») и уже закристаллизовавшихся («неактивных») форм гидроокисей $Э(OH)_2$ различны: $1 \cdot 10^{-14}$ и $8 \cdot 10^{-17}$ (Fe), $2 \cdot 10^{-15}$ и $2 \cdot 10^{-16}$ (Co), $2 \cdot 10^{-15}$ и $6 \cdot 10^{-18}$ (Ni). Для констант их диссоциации по схеме $ЭOH^{\cdot} \rightleftarrows Э^{\cdot\cdot} + OH'$ даются значения $1 \cdot 10^{-4}$ (Fe), $4 \cdot 10^{-5}$ (Co), $3 \cdot 10^{-5}$ (Ni). Гидроокись никеля отщепляет воду по схеме $Ni(OH)_2 = H_2O + NiO$ лишь при 255 °C, подобным же образом (при 170 °C в вакууме) ведет себя $Co(OH)_2$, а гидрат закиси железа около 150 °C разлагается по уравнению: $3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O$. Вместе с тем действием газовой смеси $H_2O + H_2$ на железо выше 1300 °C может быть получена устойчивая и летучая при этих условиях $Fe(OH)_2$ (ср. XII § 4 доп. 52). То же относится к $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$, причем энергии связей Э—OH оказались равными (*ккал/моль*): 98 (Fe), 92 (Co), 91 (Ni).

166) Кислотная функция рассматриваемых гидроокисей выражена очень слабо. Однако их взаимодействием с горячими концентрированными растворами сильных щелочей могут быть получены гидроксосоли типов $M^{I}_2[Э(OH)_4]$ и $M^{II}_2[Э(OH)_6]$. Производные железа (гипоферриты) в чистом состоянии бесцветны, кобальтиты имеют красно-фиолетовую, а никелиты — желто-зеленую окраску. Водой все эти гидроксосоли полностью гидролизуются. Полученный сухим путем черный $BaNiO_2$ (т. пл. 1250 °C) на воздухе устойчив.

167) Большинство *солей* двухвалентных элементов семейства железа может быть получено растворением металлов (или их окислов) в соответствующих кислотах. Интересно при этом, что взаимодействие Fe на холоду с разбавленными растворами даже таких сильных окислителей, как HNO_3, $HClO_3$ и т. п., приводит к образованию производных двухвалентного железа.

168) Окраска безводных *галидов* $ЭГ_2$ сильно зависит от природы аниона, как это видно из приводимого ниже сопоставления их цветов:

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Fe^{2+}	бесцветный	бесцветный	зеленовато-желтый	красно-коричневый
Co^{2+}	красноватый	бледно-синий	зеленый	черный
Ni^{2+}	желтоватый	желто-коричневый	темно-коричневый	черный

Некоторые константы этих галидов приводится ниже:

	FeF_2	$FeCl_2$	$FeBr_2$	FeI_2	CoF_2	$CoCl_2$	$CoBr_2$	CoI_2	NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiI_2
Теплота образования, *ккал/моль*	168	82	59	24	158	76	51	21	157	73	52	23
Температура плавления, °C	1100	667	684	587	1200	740	687	520	1160	1000	963	797

Из-за возгонки вещества (например, для $NiCl_2$ т. возг. 970 °C) некоторые температуры плавления могут быть определены лишь под давлением. При возгонке CoI_2 в вакууме частично образуется его менее устойчивая желтая форма.

169) В парах хлористого железа (т. кип. 1012 °C) имеет место равновесие $2FeCl_2 \rightleftarrows Fe_2Cl_4$, при сравнительно низких температурах (порядка 400 °C) сильно смещенное влево. Принимая наличие в этих условиях только мономерных молекул $FeГ_2$, для энергий связей Fe—Г в них были найдены следующие значения: 95 (Cl), 82 (Br), 66 *ккал/моль* (I). С повышением температуры приведенное равновесие смещается вправо, т. е. относительное содержание димера в парах возрастает (ср. X § 1 доп. 6).

170) Фториды $ЭF_2$ малорастворимы в воде, тогда как остальные галиды растворимы хорошо. Из растворов они выделяются с разным числом молекул кристаллизационной воды (обычно — 4 или 6), но для кристаллогидратов характерна шестерная координация центральных атомов. Например, кристалл $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ содержит $[CoCl_2(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$, в основе кристалла $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ лежит тример $[Ni(OH_2)_6]_2[NiCl_6]$, а кристалл $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ слагается из цепей типа $\ldots Fe(OH_2)_2Cl_2Fe(OH_2)_2Cl_2 \ldots$, в которых каждый атом железа октаэдрически окружен двумя собственными молекулами воды [d(FeO) = 2,07 Å] и четырьмя общими атомами хлора [d(FeCl) = 2,49 Å].

171) Как уже отмечалось в основном тексте, цвет кристаллогидратов иной, чем у безводных солей. Изменение окраски при последовательном обезвоживании особенно резко проявляется у $CoCl_2 \cdot nH_2O$:

n	6	4	2	$1^1/_2$	1	0
Цвет	розовый	красный	розово-фиолетовый	темный сине-фиолетовый	сине-фиолетовый	бледно-синий

Частично обезвоживаясь уже при обычной температуре, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ приобретает в зависимости от степени влажности воздуха ту или иную окраску. На этом основано употребление пропитанной его раствором ваты или ткани в качестве г и г р о м е т р а, т. е. прибора, служащего для определения (в данном случае — грубого) влажности воздуха. При повышенной температуре потеря ионом кобальта части связанной с ним воды происходит даже в растворе, что и сопровождается изменением цвета последнего при нагревании. В том же направлении влияет и добавка различных веществ (например, $CaCl_2$, концентрированной HCl, спирта), способствующих дегидратации Co^{++} и замене в его внутренней сфере молекул воды на ионы Cl^-. Различное отношение $CoCl_2 \cdot H_2O$ и $NiCl_2 \cdot H_2O$ к ацетону (в котором первая соль растворима хорошо, а вторая почти нерастворима) может быть использовано для разделения кобальта и никеля.

172) Комплексообразование с галидами щелочных металлов для рассматриваемых галидов $ЭГ_2$ малохарактерно, но производные типов $МЭГ_3$ и $M_2ЭГ_4$ известны. Получать их удобнее в неводных средах. Так, при перемешивании спиртовых растворов $[N(CH_3)_4]Cl$ и $FeCl_2$ осаждаются светло-желтые кристаллы $[N(CH_3)_4]_2[FeCl_4]$, неустойчивые на воздухе, но разлагающиеся лишь при 280 °C. По магнитным данным ($M_{эфф} = 4{,}9$) атом железа содержит четыре непарных электрона.

173) По ряду F^-—Cl^-—Br^-—I^- прочность связи $Э^{2+}$ с анионом уменьшается. В разбавленных водных растворах не только комплексные анионы $ЭГ_3'$ и $ЭГ_4'$, но и катионы $ЭГ^+$ очень сильно диссоциированы.

Ионы $[ЭГ_4]^{2-}$ имеют структуру тетраэдра. Из продуктов замещения в них галоида интересны комплексы никеля состава $[NiГ_2(PR_3)_2]$, где Г—Cl, Br, I, а R—C_6H_5. Для

хлорида даются следующие структурные параметры: $d(NiCl) = 2{,}27$, $d(NiP) = 2{,}28$ Å, $\angle ClNiCl = 123°$, $\angle PNiP = 117°$. Получаемое сплавлением $CoCl_2$ с $AlCl_3$ синее соединение $Co(AlCl_4)_2$ интересно тем, что кристаллизуется по типу шпинели (XI § 2 доп. 36): атомы хлора образуют плотную упаковку, октаэдрические пустоты которой заполняются атомами алюминия, а тетраэдрические — атомами кобальта.

174) Цианиды двухвалентных элементов семейства железа образуются в виде аморфных осадков желтовато-коричневого (Fe), розового (Co) или зеленого (Ni) цвета при добавлении KCN к растворам соответствующих солей. В избытке KCN эти осадки легко растворяются с образованием комплексных цианидов, свойства которых у всех трех рассматриваемых элементов существенно различны.

175) Осадок цианида никеля в присутствии избытка CN' растворяется с образованием желтых комплексных анионов $[Ni(CN)_4]''$. Отвечающие им соли щелочных металлов, например желтая $Na_2[Ni(CN)_4]\cdot 3H_2O$ или оранжевая $K_2[Ni(CN)_4]\cdot H_2O$, легко обезвоживаются и хорошо растворимы в воде. Сильными кислотами они разрушаются с выделением $Ni(CN)_2$.

Первоначально зеленый осадок приблизительного состава $Ni(CN)_2\cdot 4H_2O$ после полного обезвоживания (при 250 °C) приобретает серо-желтый цвет. Цианид этот является полимером типа $[Ni(CN)_4Ni]_x$, слагающимся из плоских слоев, в которых половина атомов никеля окружена четырьмя атомами углерода, а другая половина — четырьмя атомами азота цианидных групп. При 420 °C он претерпевает взрывной распад по схеме $Ni(CN)_2 = Ni + 2C + N_2$.

176) Комплексный анион $[Ni(CN)_4]^{2-}$ имеет структуру квадрата с атомом никеля в центре [$d(NiC) = 1{,}86$, $d(CN) = 1{,}17$ Å и $\kappa(NiC) = 2{,}6$]. Полная константа нестойкости этого иона в водном растворе равна $1\cdot 10^{-22}$.

При последовательном добавлении к $K_2[Ni(CN)_4]$ цианистого калия цвет жидкости через оранжевый переходит в красный. Это изменение цвета обусловлено образованием комплексного иона $[Ni(CN)_5]'''$, устойчивого лишь при избытке CN'. Отвечающая ему соль калия — $K_2[Ni(CN)_5]\cdot 2H_2O$ — была выделена, но она постепенно отщепляет KCN даже в условиях сильного охлаждения. Было показано также, что возможно образование и смешанных комплексных ионов типа $[Ni(CN)_4X]'''$ (где X—NCS^-, I^-, Br^-). Вероятно, во всех этих случаях слабо связанный пятый ион (CN^- или X^-) и одна молекула воды дополняют квадратную структуру $[Ni(CN)_4]^{2-}$ до октаэдра.

177) Из более сложных производных цианида никеля особенно интересен $K_2[Ni(CNBF_3)_4]$, в котором осуществляется донорно-акцепторная связь $N\rightarrow B$. Это аморфное вещество разлагается под действием влаги воздуха в различных растворителей, но само по себе довольно устойчиво. Интересен также клатрат приблизительного состава $Ni(CN)_2\cdot NH_3\cdot C_6H_6$, который может быть получен встряхиванием суспензии цианида никеля в смеси водного аммиака с бензолом.

178) Розовый осадок цианида двухвалентного кобальта имеет приблизительный состав $Co(CN)_2\cdot 2{,}3H_2O$. Вероятно, правильнее выражать это соединение формулой $Co_3[Co(CN)_6]\cdot 7H_2O$. После обезвоживания он становится синим, а при нагревании разлагается по схемам $2Co_3[Co(CN)_6] = 3(CN)_2 + 2Co_2[Co(CN)_3]$ (при 450 °C) и $2Co_2[Co(CN)_3] = 2Co_2C + 4C + 3N_2$ (при 580 °C).

179) Обработка $Co(CN)_2$ цианистым калием (на холоду) ведет к образованию зеленого раствора, который затем постепенно краснеет. Раствор этот содержит комплексные цианиды состава $K_3[Co(CN)_5]$ и (при избытке калийцианида) $K_4[Co(CN)_6]$. Первый из этих комплексов диамагнитен ($\chi = -0{,}20$) и отвечает димерной структуре $K_6[(CN)_5CoCo(CN)_5]$ с прямой валентной связью между атомами кобальта. Второй парамагнитен ($\chi = +1240$) и мономерен. В твердом состоянии он не выделен.

180) Напротив, соль состава $K_6[Co_2(CN)_{10}]\cdot 6H_2O$ известна. Будучи промыта спиртом и эфиром (для удаления воды), она может сохраняться без изменения, но лишь при отсутствии кислорода, которым содержащийся в ней Co^{+2} легко окисляется до Co^{+3}. В воде $K_3[Co_2(CN)_{10}]$ хорошо растворяется (с красным окрашиванием жидкости), но затем постепенно разлагается ею по схеме: $K_6[Co_2(CN)_{10}] + HOH = K_2[Co(CN)_5H] + K_3[Co(CN)_5OH]$. По-видимому, водород внутренней сферы первого

из продуктов разложения находится в форме ие H^+, а H^-, т. е. происходит не гидролитическое разложение исходного комплекса, а окисление кобальта протоном воды по схеме: $2Co^{+2} + H^+ = 2Co^{+3} + H^-$ С этим согласуется также возможность окисления исходного комплекса в водной (или спиртовой) среде молекулярным водородом: $K_6[Co_2(CN)_{10}] + H_2 \rightleftarrows 2K_3[Co(CN)_5H]$.

Бесцветные ионы $[Co(CN)_5H]'''$ могут быть получены и по более простой схеме: $2Co'' + 10CN' + H_2 = 2[Co(CN)_5H]'''$. Была выделена отвечающая такому аниону соль состава $NaCs_2[Co(CN)_5H]$. В твердом состоянии и в щелочной среде она устойчива.

Вместе с тем в сильнощелочных средах возникает равновесие $[Co(CN)_5H]''' + OH' \rightleftarrows H_2O + [Co(CN)_5]''''$, т. е. внутри аниона идет процесс по схеме $Co^{3+} + H^- = H^+ + Co^+$. Образующееся производное одновалентного кобальта является сильным восстановителем (для нормального потенциала системы $[Co(CN)_5]''''/[Co(CN_5)]'''$ в 12 *М* KOH дается значение —1,2 *в*).

181) При действии на растворы солей Fe^{2+} цианистого калия первоначально выпадает осадок состава $Fe(CN)_2$ (в чистом виде белый). В действительности цианид двухвалентного железа отвечает формуле $Fe_2[Fe(CN)_6]$, что вытекает из характера его взаимодействия со щелочью $3Fe(CN)_2 + 4KOH = 2Fe(OH)_2 + K_4[Fe(CN)_6]$. Термический распад этого цианида наступает лишь выше 500 °С и идет по схеме $3Fe(CN)_2 = Fe_3C + 5C + 3N_2$.

182) Избытком KCN осадок цианистого железа растворяется вследствие образования комплексных анионов $[Fe(CN)_6]''''$. Ферроцианид калия выделяется из раствора в виде желтого кристаллогидрата $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$, теряющего кристаллизационную воду при 120 °С, а при дальнейшем нагревании до 650 °С разлагающегося по схеме: $3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_3C + 5C + 3N_2 + 12KCN$. Прежде соль эту получали сплавлением различных отбросов боен (в частности, крови) с поташом и железными обрезками, что и дало ей техническое название «желтой кровяной соли». В настоящее время основным исходным продуктом для получения ферроцианида калия служит очистительная масса газовых заводов, в которой скапливаются цианистые соединения, выделяющиеся при сухой перегонке каменного угля. Ферроцианид калия диамагнитен.

183) Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ имеет структуру октаэдра с атомом железа в центре [$d(FeC) = 1{,}89$ Å, $\kappa(FeC) = 2{,}8$, $d(CN) = 1{,}15$, $\kappa(CN) = 15$]. Теплота его образования из составляющих ионов по схеме $Fe^{2+} + 6CN^- = [Fe(CN_6)]^{4-}$ оценивается в 86 *ккал/моль*.

Анион этот весьма прочен (полная константа нестойкости равна $4\cdot 10^{-36}$), и поэтому растворы ферроцианидов не показывают реакций ни на Fe'', ни на CN'. Он устойчив также по отношению к воздуху, кислотам и щелочам и не ядовит.

184) Действием на крепкий раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрированной HCl может быть выделен белый осадок свободной железистосинеродистой кислоты. В сухом состоянии она устойчива, но при наличии влаги частично окисляется на воздухе и постепенно синеет. В воде и спирте $H_4[Fe(CN)_6]$ легкорастворима. По диссоциации первых двух водородов она относится к весьма сильным кислотам, тогда как дальнейшая ее диссоциация протекает уже заметно слабее ($K_3 = 5\cdot 10^{-3}$, $K_4 = 5\cdot 10^{-5}$). Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, тогда как большинство солей двухвалентных металлов трудно растворимо.

185) Некоторые особенности простейших ферроцианидов весьма интересны. Так, для производных щелочных металлов характерен аномальный ход термической устойчивости: Li < Na > K > Rb > Cs (ср. XIII § 3 доп. 41). Растворы солей обычно содержат более или менее прочные ассоциаты ионов $[Fe(CN)_6]''''$ с соответствующими катионами. Например, константа диссоциации по схеме $Ca[Fe(CN)_6]'' \rightleftarrows Ca'' + [Fe(CN_6)]''''$ равна лишь $2\cdot 10^{-4}$.

186) Из трехвалентных катионов некоторые также образуют с анионом железистосинеродистой кислоты труднорастворимые соединения. Сюда относится, в частности, интенсивно синяя соль трехвалентного железа состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot xH_2O$ (растворимость $2\cdot 10^{-6}$ *моль/л*). Образованием ее часто пользуются при химическом анализе для открытия ионов Fe'''. Термическое разложение этой соли идет по схемам:

$3Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = 6(CN)_2 + 7Fe_2[Fe(CN)_6]$ (при 200 °С) и затем $Fe_2[Fe(CN)_6] = 3N_2 + Fe_3C + 5C$ (при 560 °С).

Ферроцианиды осиовного состава от $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ до $KFe[Fe(CN)_6]$ под названием «железной лазури» используются и качестве минеральных красок. По мере увеличения содержания калия цвет их изменяется от темно-синего к светло-синему. В воде и разбавленных кислотах железные лазури практически нерастворимы, но щелочами легко разлагаются.

187) Схема кристаллической структуры смешаиного ферроцианида $KFe[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ показана на рис. XIV-40. Из иее видно, что атомы Fe^{II} и Fe^{III} располагаются в решетке однотипно. Однако по отношению к цианидным группам они неравноценны, преобладает тенденция к размещению Fe^{II} между атомами углерода, а Fe^{III} — между атомами азота. Одновременным наличием атомов железа в разных степенях окисления и обусловлена, по-видимому, интенсивная окраска железных лазурей (ср. XIII § 3 доп. 51).

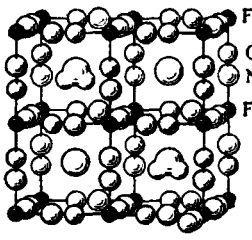


Рис. XIV-40. Схема структуры $KFe[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$.

188) Характерным свойством $H_4[Fe(CN)_6]$ является резко выраженная склонность к комплексообразованию. Известны, например, кристаллические продукты присоединения к ней серной кислоты состава $H_4[Fe(CN)_6]\cdot 5H_2SO_4$ и $H_4[Fe(CN)_6]\cdot 7H_2SO_4$. Помимо неорганических соединений железистосинеродистая кислота присоединяет также различные кислородсодержащие органические вещества (эфиры, спирты, альдегиды и др.). Из них наибольшее значение имеет легко образующийся при взаимодействии обоих веществ бесцветный кристаллический комплекс с эфиром состава $H_4[Fe(CN)_6]\cdot 2(C_2H_5)_2O$. Так как он растворим в воде гораздо труднее, чем свободная железистосинеродистая кислота, для получения последней обычно и пользуются образованием этого комплекса, из которого эфир удаляют осторожным нагреванием. До известной степени склонность к дальнейшему комплексообразованию сохраняется и у солей $H_4[Fe(CN)_6]$. Наиболее интересен из подобных продуктов присоединения $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 6BF_3$ (ср. доп. 177). По железистосинеродистой кислоте и ее производным имеется монография *.

189) Роданиды $Э(NCS)_2$ легкорастворимы в воде. Из растворов они выделяются обычно в виде $Fe(NCS)_2\cdot 3H_2O$ (зеленый), $Co(NCS)_2\cdot 3H_2O$ (фиолетовый) и $Ni(NCS)_2\cdot {}^1/_2H_2O$ (желтый). С роданидами щелочных металлов и аммония легко образуются комплексные соединения типов $M_2[Э(NCS)_4]$ и $M_4[Э(NCS)_6]$. Для кобальта более характерен первый из них, для железа и никеля — второй. Связь центрального атома с роданидной группой обычно осуществляется через азот [$d(ЭN) \approx 2{,}15$ Å]. Для кобальта известны и комплексы со связью через серу. Примером может служить светло-зеленый $[Co(PR_3)_2(SCN)_2]$ (где $R—C_6H_5$).

Роданистые комплексы Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} сравнительно непрочны [константы диссоциации ионов $ЭNCS^{+}$ равны 0,05 (Fe), 0,03 (Co) и 0,02 (Ni)]. Из них наиболее интересны производные кобальта, большинство которых имеет в безводном состоянии интенсивно синий цвет. При растворении в малом количестве воды эта окраска сохраняется, а разбавление водных растворов ведет к ее переходу в характерную для Co^{++} розово-красную.

На образовании комплексного роданида основан часто используемый в аналитической химии метод открытия кобальта. Для повышения чувствительности реакции обычно применяется извлечение получающегося продукта смесью изоамилового спирта с эфиром. Вместо создания отдельного спирто-эфирного слоя можно пользоваться добавлением к раствору ацетона. Чувствительность реакции при этом еще повышается.

* Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г., Корольков А. П. Химия ферроцианидов. М., «Наука», 1971. 320 с.

190) При взаимодействии $Ni(NCS)_2$ с раствором KNH_2 в жидком аммиаке образуется красный хлопьевидный осадок амида никеля — $Ni(NH_2)_2$. В вакууме он устойчив до 120 °С, а водой разлагается на $Ni(OH)_2$ и NH_3.

191) Перхлораты $Э^{2+}$ выделяются в виде очень легкорастворимых кристаллогидратов $Э(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ (где n — обычно 6 или 5): бесцветного (Fe), красного (Co) или сине-зеленого (Ni). Комплексообразование для них нехарактерно.

192) Нитраты $Э(NO_3)_2$ могут быть получены растворением соответствующих металлов в разбавленной HNO_3 на холоду. Все они легкорастворимы в воде, а из растворов выделяются при обычных условиях кристаллогидраты состава $Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, имеющие зеленый (Fe, Ni) или красный (Co) цвет. Комплексообразование в водной среде для них нехарактерно.

193) Безводные нитраты $Э(NO_3)_2$ известны для кобальта и никеля. Они могут быть получены действием N_2O_5 на растворы кристаллогидратов в HNO_3. В отличие от нитрата меди (XIII § 2 доп. 139) бледно-пурпуровый $Co(NO_3)_2$ и бледно-зеленый $Ni(NO_3)_2$ нелетучи.

194) В отсутствие влаги для кобальта были получены некоторые комплексы, производящиеся от ионов $[Co(NO_3)_3]^-$ и $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ (например, $NO[Co(NO_3)_3]$ и $[As(C_6H_5)_4]_2[Co(NO_3)_4]$). Каждая их группа NO_3 координирована с кобальтом двумя своими кислородами. Поэтому в ионе $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ кобальт имеет необычное для него координационное число 8.

195) При нагревании $Ni(NO_3)_2$, отщепляя часть кислорода, переходит в нитрит. Такой характер термического разложения, типичный для наиболее активных металлов (IX § 3), из всех остальных металлов наблюдается только для никеля. Другим путем его нитрит может быть получен по легко протекающей в газовой фазе реакции $Ni(CO)_4 + N_2O_4 = Ni(NO_2)_2 + 4CO$. Бледно-зеленый $Ni(NO_2)_2$ разлагается в вакууме лишь при 220 °С, а в атмосфере аргона устойчив даже до 260 °С. Безводные нитриты кобальта и железа не получены.

Из комплексных нитритов известны довольно многочисленные производные Ni^{II}, но лишь немногие производные Fe^{II} и Co^{II}. Основным их типом является $M^I_4[Э(NO_2)_6]$.

196) Ацетаты выделяются из растворов в форме кристаллогидратов $Э(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$: бесцветного (Fe), красного (Co) или зеленого (Ni). Они легкорастворимы в воде и подвержены сильному гидролизу. Ион CH_3COONi^+ умеренно диссоциирован ($K = 7 \cdot 10^{-3}$). Все три ацетата были получены и в безводном состоянии.

197) Карбонаты Fe^{2+}, с одной стороны, Co^{2+} и Ni^{2+} — с другой, несколько различаются по способу образования. Карбонат двухвалентного железа ($FeCO_3$) выпадает в виде белого осадка при действии на растворы солей Fe^{2+} растворимых средних карбонатов (например, Na_2CO_3). Во влажном состоянии он быстро зеленеет, а затем буреет на воздухе из-за постепенно идущего гидролиза и окисления с образованием $Fe(OH)_3$. В содержащей CO_2 воде карбонат Fe^{2+} заметно растворяется вследствие образования бикарбоната. Известный лишь в растворе $Fe(HCO_3)_2$ легко (особенно при нагревании) вновь распадается с отщеплением CO_2 и воды, причем практически нерастворимый в чистой воде $FeCO_3$ переходит на воздухе в $Fe(OH)_3$. Легкое образование $Fe(HCO_3)_2$ ведет к тому, что в природных водах часто содержится растворенное железо. Дальнейший распад этого соединения (наряду с распадом бикарбонатом Ca и Mg) обусловливает образование накипи, имеющей тем более красно-бурый цвет, чем больше в ней содержится окиси железа. В природе иногда встречаются громадные скопления $FeCO_3$ в виде минерала сидерита, являющегося хорошей железной рудой. Термическая диссоциация этого карбоната идет около 400 °С по уравнению $3FeCO_3 = 2CO_2 + Fe_3O_4 + CO$.

198) При действии средних карбонатов на растворимые производные Co^{2+} и Ni^{2+} выпадают их основные углекислые соли. Нейтральные карбонаты обоих элементов осаждаются (в виде соответственно фиолетово-красного и бледно-зеленого кристаллогидратов состава $ЭCO_3 \cdot 6H_2O$) лишь при действии на растворы их солей бикарбонатов щелочных металлов. Безводные $CoCO_3$ (розовый) и $NiCO_3$ (голубовато-зеленый)

могут быть получены нагреванием их кристаллогидратов в запаянной трубке при 140 °С. С углекислыми солями щелочных металлов и аммония карбонаты Co^{2+} и Ni^{2+} образуют труднорастворимые в воде двойные соли типа $M_2[Э(CO_3)_2]$, выделяющиеся большей частью с четырьмя молекулами кристаллизационной воды.

199) Растворимость в воде оксалатов, для которых характерны кристаллогидраты $ЭC_2O_4 \cdot 2H_2O$, очень мала (*г/л*): 1 (Fe), 0,007 (Co), 0,003 (Ni). Константы электролитической диссоциации по схеме $ЭC_2O_4 \rightleftarrows Э'' + C_2O_4''$ равны $2 \cdot 10^{-4}$ (Fe), $2 \cdot 10^{-5}$ (Co), $5 \cdot 10^{-6}$ (Ni). Термическое разложение оксалатов Co и Ni в атмосфере азота идет по схеме $ЭC_2O_4 = 2CO_2 + Э$, тогда как оксалат железа разлагается до окисла.

Для оксалатных комплексов характерен тип $M_2[Э(C_2O_4)_2]$. В то время как двойные оксалаты Co и Ni малорастворимы в воде, соответствующие производные Fe большей частью легкорастворимы. Золотисто-желтая соль состава $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ находит применение в фотографии.

200) Сульфаты рассматриваемых элементов выделяются из растворов обычно в виде кристаллогидратов $ЭSO_4 \cdot 7H_2O$. Бледно-зеленый $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ («железный купорос») упоминается уже в сочинениях Альберта Магнуса (I § 1 доп. 14), соль кобальта имеет красную, а соль никеля — темно-зеленую окраску. Для сернокислого никеля характерен также кристаллогидрат состава $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, известный в двух формах — синей и зеленой. Первая выделяется из раствора в интервале 31,5—53,3 °С, вторая — при более высоких температурах. По электролитической диссоциации сульфаты всех трех элементов близки друг к другу ($K = n \cdot 10^{-2}$). Примерно до 60 °С (Fe, Co) или 100 °С (Ni) растворимость их в воде при нагревании повышается, а затем начинает понижаться и около 200 °С становится близкой к нулю.

В безводном состоянии $FeSO_4$ белого, $CoSO_4$ красного, $NiSO_4$ желтого цвета. По ряду Fe—Co—Ni термическая устойчивость сульфатов несколько повышается. Распад железной соли идет по уравнению $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$, причем давление диссоциации достигает 760 *мм рт. ст.* около 680 °С.

С сернокислыми солями щелочных металлов рассматриваемые сульфаты легко образуют двойные соединения типа шенитов — $M_2[Э(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$. К последнему относится, в частности, используемая при химических анализах бледно-зеленая соль железа — $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ («соль Мора»). Аналогичная по составу сине-зеленая соль никеля служит обычным исходным материалом при никелировании. Так как из шенитов никеля с K, Rb, Cs наименее растворима соль рубидия, ее многократная перекристаллизация может служить методом очистки этого элемента. Для железа была выделена также отвечающая шенитам свободная комплексная кислота — $H_2[Fe(SO_4)_2]$. Сульфаты Fe, Co и Ni изредка встречаются в природе, где они образуются в результате окисления соответствующих сульфидов.

201) Сульфиды Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} выпадают при прибавлении $(NH_4)_2S$ к растворам их солей в виде черных, практически нерастворимых в воде осадков. Тотчас после осаждения все три сульфида ЭS легкорастворимы в разбавленных кислотах, даже таких слабых, как уксусная. При стоянии под раствором CoS и NiS быстро переходят в труднорастворимые модификации, тогда как отношение FeS к кислотам существенно не изменяется. На воздухе влажный осадок сернистого железа легко окисляется до $FeSO_4$. Сульфиды кобальта и никеля очень склонны к образованию коллоидных растворов.

Все три сульфида встречаются в природе и, помимо осаждения из водных растворов, могут быть получены также путем энергично протекающего взаимодействия элементов при нагревании. Кристаллизуются они по типу NiAs (см. рис. XIII-79). Практическое применение находит главным образом FeS (т. пл. 1193 °С), служащий обычным исходным продуктом при получении сероводорода. Гидросульфид железа $[Fe(SH)_2]$ или отвечающая ему основная соль $[Fe(SH)OH]$ является важнейшей составной частью некоторых лечебных грязей.

202) Помимо сульфидов ЭS для Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} известны некоторые другие производные серы и ее аналогов, в частности селениды ЭSe, теллуриды ЭTe и

сульфиды $ЭS_2$. Теплоты их образования из элементов сопоставлены ниже (*ккал/моль*):

FeS	CoS	NiS	FeSe	CoSe	NiSe	FeTe	CoTe	NiTe	FeS_2	CoS_2	NiS_2
23	19	22	18	10	10	19	9	9	44	34	34

Для всех этих веществ характерно существование кристаллических фаз с более или менее широкой вариацией состава (ср. XII § 2 доп. 73). Например, фаза FeS устойчива в пределах между 50 и 55,5 ат. % серы.

203) Важнейшим представителем рассматриваемых соединений является минерал пирит (FeS_2), ежегодная мировая добыча которого исчисляется многими миллионами тонн. Структура его кристалла показана на рис. XIV-41. Однотипно кристаллизуются CoS_2 и NiS_2. Интересно изменяются в этих кристаллах ядерные расстояния Э—S и С—S (Å): 2,26 и 2,18 (Fe), 2,32 и 2,12 (Co), 2,40 и 2,07 (Ni). При почти одинаковых их суммах связи Э—S последовательно удлиняются, а связи S—S укорачиваются (приближаясь к их длине в молекуле H_2S_2 — 2,05 Å).

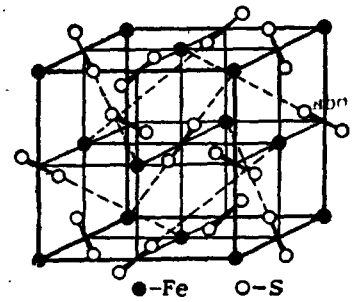


Рис. XIV-41. Структура кристалла FeS_2.

204) В безводном состоянии большинство солей Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} способно присоединить до 6 молекул аммиака. Термическая устойчивость образующихся комплексных аммиакатов по этому ряду увеличивается, как то видно, например, из приводимых ниже температур (°С), при которых давление аммиака достигает 500 *мм рт. ст.*:

$[Fe(NH_3)_6]SO_4$	$[Co(NH_3)_6]SO_4$	$[Ni(NH_3)_6]SO_4$	$[Fe(NH_3)_6]I_2$	$[Co(NH_3)_6]I_2$	$[Ni(NH_3)_6]I_2$
96	106	125	174	188	226

Основным промежуточным продуктом при термическом разложении является комплексный катион $[Э(NH_3)_2]^{2+}$. Устойчивость аммиакатов в растворе увеличивается по приведенному ряду: значения полных констант нестойкости ионов $[Co(NH_3)_6]^{++}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ равны соответственно $8\cdot10^{-6}$ и $2\cdot10^{-9}$.

Водой рассматриваемые аммиакаты в большей или меньшей степени разлагаются с выделением гидроокисей соответствующих металлов по схеме, например: $[Э(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O \rightleftarrows Э(OH)_2 + 4NH_4OH + 2NH_4Cl$. Так как по ряду Fe^{2+}—Co^{2+}—Ni^{2+} устойчивость аммиакатов увеличивается, наиболее полному гидролизу в растворе подвергаются производные Fe^{2+}. Однако при очень высоких концентрациях аммиака и аммонийных солей аммиакаты железа все же могут быть получены из водного раствора (в отсутствие кислорода). В случае Co^{2+} и особенно Ni^{2+} равновесие под действием избытка аммиака и солей аммония смещается влево еще легче. Этим обусловлено, в частности, то обстоятельство, что аммиак (в противоположность сильным щелочам) осаждает гидроокиси $Э(OH)_2$ лишь не полностью, а в присутствии достаточной концентрации аммонийных солей осаждение может вовсе не произойти. Наряду с задержкой гидролиза аммиакатов аммонийные соли способствуют растворению гидроокисей $Э(OH)_2$ также и просто путем увеличения концентрации ионов NH_4^+ в соответствии со схемой $Э(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftarrows 2NH_4OH + Э^{++}$.

Действие кислорода воздуха сказывается на рассматриваемых аммиакатах различно, в зависимости от природы $Э^{2+}$. Вследствие быстро протекающего окисления $Fe(OH)_2$ до практически нерастворимого $Fe(OH)_3$ равновесие вышеприведенной реакции гидролиза все время смещается вправо, что ведет к полному распаду аммиакатов. При легко идущем в аммиачной среде окислении Co^{2+} до Co^{3+} кислородом воздуха образуются очень устойчивые аммиакаты трехвалентного кобальта. Наконец, на растворы аммиакатов никеля кислород влияния не оказывает. Из них соль состава $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ настолько малорастворима, что может быть использована для количественного определения никеля. В особых условиях удается получить даже совер-

шенно неустойчивый на воздухе лиловый кристаллогидрат свободного основания — $[Ni(NH_3)_6](OH)_2 \cdot 8H_2O$. Интересным производным гексаммиаката никеля является его полиодид — $[Ni(NH_3)_6](I_9)_2$. Для силовой константы связи в гексаммиакате никеля дается значение $\kappa(NiN) = 3{,}6$.

205) Помимо аммиакатов, известен ряд комплексных соединений Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} с различными органическими веществами. Сюда относятся, в частности, производные пиридина (X § 2 доп. 51), для которых наиболее характерны октаэдрические комплексы общего типа $[EPy_4X_2]$, где $X = Г^-$, NCS^-, NCO^- и др. На кристаллах $[NiPy_4X_2]$ было показано, что ионы ClO_4^- и BF_4^- также занимают необычные для них позиции во внутренних сферах этих комплексов. Рентгеноструктурное исследование хлоридов показало, что атомы хлора занимают в октаэдрах трансположения, и дало следующие значения параметров: $d(NiN) = 2{,}00$, $d(NiCl) = 2{,}39$, $d(CoN) = 1{,}99$, $d(CoCl) = 2{,}32$ Å. Аналогичное им производное железа представляет собой желтые кристаллы, а для роданида $[FePy_4(NCS)_2]$ известны две формы — желтая и фиолетовая. Подобные же роданиды кобальта и никеля оказались способными присоединять иод с образованием комплексов состава $[EPy_4(NCS)_2(I_2)_2]$, в которых молекулы I_2 не занимают самостоятельных координационных мест, а связаны с атомами серы роданидных групп. Для кобальта известны также комплексы типа $[CoPy_2X_2]$, например фиолетовый $[CoPy_2(NCS)_2]$. В водной среде комплексные связи Э—Py не особенно устойчивы: константы диссоциации ионов $CoPy^{\cdot\cdot}$ и $NiPy^{\cdot\cdot}$ равны соответственно $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-2}$.

206) Этилендиаминовые комплексы (X § 2 доп. 50) известны для всех трех элементов, причем координационно присоединяться к иону E^{2+} может от одной до трех молекул этилендиамина (каждая из которых занимает два координационных места). Полные константы нестойкости ионов разной степени замещения сопоставлены ниже:

$FeEn^{\cdot\cdot}$	$FeEn_2^{\cdot\cdot}$	$FeEn_3^{\cdot\cdot}$	$CoEn^{\cdot\cdot}$	$CoEn_2^{\cdot\cdot}$	$CoEn_3^{\cdot\cdot}$	$NiEn^{\cdot\cdot}$	$NiEn_2^{\cdot\cdot}$	$NiEn_3^{\cdot\cdot}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-19}$

Как видно из этих данных, устойчивость этилендиаминовых комплексов весьма высока и по ряду Fe^{2+}—Co^{2+}—Ni^{2+} возрастает. В голубом $[NiEn_2(NCS)_2]$ расстояния $d(NiN)$ равны 2,10 Å (En) и 2,15 Å (NCS). Подобные же по составу комплексы $[NiEn_2(NO_3)_2]$ и $[NiEn_2NO_3]ClO_4$ интересны тем, что в первом из них группа NO_3 занимает одно координационное место, а во втором — два.

207) По характеру координации к этилендиамину близок диметилглиоксим. Последний имеет формулу $CH_3—C(NOH)—C(NOH)—CH_3$ (сокращенно H_2Dm) и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 235 °С), нерастворимое в воде, но растворяющееся в спирте или эфире. С рядом катионов (Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} и др.) он способен образовывать комплексные соединения. Так, при взаимодействии его с ионом $Ni^{\cdot\cdot}$ в водноаммиачной среде выпадает объемистый розово-красный осадок очень малорастворимого и устойчивого комплекса, строение плоской молекулы которого показано на рис. XIV-42. Диметилглиоксим был первым органическим реактивом, использованным в неорганическом анализе (Л. А. Чугаев, 1906 г.). Он широко применяется для открытия и количественного определения никеля.

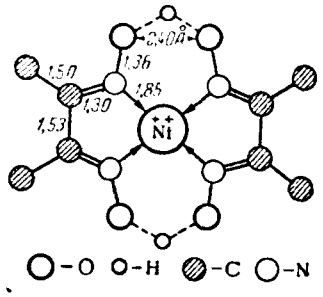


Рис. XIV-42. Схема строения диметилглиоксимата никеля.

208) Ацетилацетонаты (X § 2 доп. 80) характерны для кобальта и никеля. Интересно, что в кристаллическом состоянии первый из них тетрамерен, а второй тримерен. Структуры $[Co(C_5H_7O_2)_2]_4$ и $[Ni(C_5H_7O_2)_2]_3$ схематически показаны на рис. XIV-43. В растворе полные константы нестойкости $E(C_5H_7O_2)_2$ равны $3 \cdot 10^{-10}$ (Co) или $2 \cdot 10^{-11}$ (Ni).

209) Циклопентадиенильные производные — $E(C_5H_5)_2$ имеют цвета оранжевый (Fe), фиолетовый (Co) или зеленый (Ni). По свойствам оба последних

соединения похожи на ферроцен (X § 2 доп. 34). Для никелецена дается $d(NiC) = 2{,}20$ и $d(CC) = 1{,}43$ Å.

210) Для железа был получен в растворе малоустойчивый оранжево-красный катион $[FeL_2]^{2+}$, где L — гексаметилбензол $[C_6(CH_3)_6$, т. пл. 164, т. кип. 264 °C]. Он может быть восстановлен до темно-фиолетового $[FeL_2]^+$ (выделенного в виде $[FeL_2]PF_6$) и даже до коричневого FeL_2. Последний по строению сходен с дибензолхромом (X § 2 доп. 32), а его эффективный магнитный момент (3,08) соответствует двум неспаренным электронам. Известны также катионы $[CoL_2]^{2+}$ и $[CoL_2]^+$.

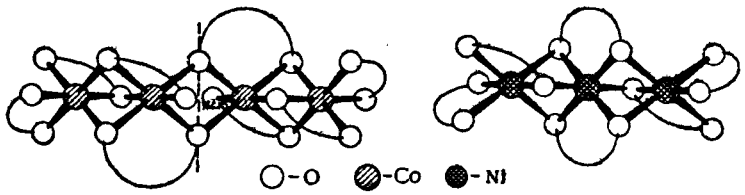


Рис. XIV-43. Схема структур ацетилацетонатов кобальта и никеля.

211) Ионы $Э^{2+}$ способны комплексно присоединять до 6 молекул интрила или изонитрила (X § 2 доп. 40). Примерами интрильных комплексов могут служить соединения типа $[Э(NCCH_3)_6][ЭI_4]$, где Э — Fe, Co, Ni. Разное число молекул ацетонитрила содержат $[Ni(NCCH_3)_6](ClO_4)_2$ — темно-красный, $[Ni(NCCH_3)_4(ClO_4)_2]$ — голубой и $[Ni(NCCH_3)_2(ClO_4)_2]$ — светло-зеленый. В последнем из них каждая группа ClO_4^- занимает два координационных места.

212) Из изонитрильных комплексов наиболее интересны производные кобальта. Так, зеленый $[Co(CNCH_3)_4I_2]$ в твердом состоянии диамагнитен ($\chi = -180$), а в растворе парамагнитен ($\chi = +1050$). Это указывает на мономерность данного комплекса в растворе и его димеризацию (с образованием связи Co—Co) при переходе в твердое состояние. Между тем аналогичные бромид и хлорид мономерны также в твердом состоянии (χ соответственно +1230 и 1250). Для твердого $[Co(CNCH_3)_5](ClO_4)_2$ известны две формы — парамагнитная голубая (неустойчивая) и диамагнитная красная (устойчивая). Рентгеноструктурное изучение последней показало, что она отвечает строению $[(CH_3NC)_5CoCo(CNCH_3)_5](ClO_4)_4$ с параметрами $d(CoCo) = 2{,}74$, $d(CoC) = 1{,}88$, $d(CN) = 1{,}15$, $d(NC) = 1{,}50$ Å. При растворении происходит разрыв связи Co—Co с образованием парамагнитных мономерных катионов, характерных для голубой формы. Под действием восстановителей комплексы этого типа легко переходят в соответствующие устойчивые производные одновалентного кобальта (доп. 149). Сообщалось, что у зеленого $[Co(CNC_6H_5)_5](ClO_4)_2$ такой переход осуществляется даже просто при нагревании раствора.

213) Интересны комплексные производные рассматриваемых элементов общего типа $Э(HN_2S_2)_2$ [ранее им приписывались формулы $Э(NS)_4$]. Они могут быть получены, например, взаимодействием карбонилов металлов с S_4N_4 в бензольном растворе и представляют собой черные (Fe) или темно-фиолетовые (Co, Ni) кристаллы, устойчивые на воздухе и нерастворимые в воде. На их растворах в органических растворителях установлена мономерность молекул. Производные Fe и Co парамагнитны ($M_{эфф}$ соответственно 2,94 и 1,90), тогда как $Ni(HN_2S_2)_2$ (т. пл. 155 °C с разл.) диамагнитен. Молекулы $Э(HN_2S_2)_2$ плоски и имеют структуру двух пятичленных колец с общим атомом Э. Вероятно они образованы по типу $Э(\leftarrow N(H)=S=N—S—)_2$, т. е. каждое кольцо замыкается на атоме Э одной ковалентной и одной донорно-акцепторной связью.

214) Радиусы ионов $Э^{3+}$ равны 0,67 Å (Fe) или 0,64 Å (Co). Переходу $Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$ соответствует нормальный потенциал +0,77 *в* (в кислой среде) или —0,56 *в* (в щелочной среде). Аналогичные потенциалы Co гораздо положительнее, а именно +1,84 и +0,17 *в*. Для никеля в кислой среде дается значение +2,08 *в*.

215) Интересное использование процесса окисления двухвалентного железа до трехвалентного имеет место в телах железобактерий. Последние поглощают из окружающей среды соли Fe^{2+} и кислород, причем внутри их организмов протекает реакция, приблизительно выражаемая уравнением: $4Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$. Выделяющаяся при этом энергия служит бактериям для поддержания их жизнедеятельности. Окисление железа является, следовательно, актом дыхания железобактерий и заменяет для них протекающее в организмах высших животных окисление углерода.

Железобактерии размножаются главным образом в водах железистых источников, болотах, прудах и т. п. Нередко наблюдается также массовое развитие их колоний в водопроводных трубах. После отмирания бактерий накопившийся в их оболочках гидрат окиси железа оседает на дно служившего им жизненной средой водоема, что с течением времени приводит к образованию отложения «болотных» или «озерных» железных руд. В частности, таково происхождение одного из крупнейших железорудных месторождений СССР — Керченского.

216) Теплота образования Fe_2O_3 из элементов равна 196 *ккал/моль*. Природная окись железа (обычно в виде «мумии») служит, в частности, для приготовления предложенной Д. И. Менделеевым и широко используемой в химических лабораториях «менделеевской замазки». Последнюю получают сплавлением 100 вес. ч. канифоли с 25 ч. воска, после чего к расплавленной массе при перемешивании добавляют 30—40 ч. прокаленной мумии и затем 0,1—1 ч. олифы (или льняного масла). Менделеевская замазка хорошо пристает к стеклу, металлам и т. д. (особенно если их предварительно слегка подогреть).

217) Литературные данные по высшим окислам кобальта и никеля очень противоречивы. Например, сообщалось о получении темно-коричневой Co_2O_3 и серо-черной Ni_2O_3 осторожным нагреванием соответствующих нитратов (по схеме $4Э(NO_3)_2 = 2Э_2O_3 + 8NO_2 + O_2$), но данные эти не подтвердились. Еще более маловероятна правильность сообщений о получении в безводном состоянии окислов типа $ЭO_2$. По-видимому, при обычных условиях могут устойчиво существовать максимально Co_3O_4 (теплота образования из элементов 216 *ккал/моль*) и NiO.

218) Серо-черный смешанный окисел Co_3O_4 образуется при нагревании CoO на воздухе до 700 °С, а выше 900 °С вновь переходит в CoO. Интересной особенностью Co_3O_4 является его способность к хемосорбции кислорода (однако без перехода в Co_2O_3). Окисел этот иногда используется для окраски стекла в различные оттенки синего цвета.

219) В процессе нейтрализации кислых растворов солей Fe^{3+} гидрат окиси железа осаждается около pH = 3. Произведение растворимости $Fe(OH)_3$ имеет порядок 10^{-39}. Для констант диссоциации ионов $Fe(OH)_2^+$ и $FeOH^{++}$ (по типу основания) даются значения $2 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-12}$. Отвечающие очень слабо выраженной кислотной функции $Fe(OH)_3$ соли — ферриты известны как в гидратированном, так и в безводном состояниях. Например, из 50%-ного раствора NaOH был при обычных условиях выделен почти бесцветный $Na_5[Fe(OH)_8] \cdot 5H_2O$, а из кипящего 60%-ного раствора едкого натра — красный $NaFeO_2$. Как правило, ферриты различных металлов получают сухим путем и в воде они нерастворимы. На образовании (при 1100 °С по схеме $Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = CO_2\uparrow + 2NaFeO_2$) и последующем гидролизе $NaFeO_2$ основан один из методов получения едкого натра.

Ферриты общего типа $M^{II}(FeO_2)_2$ имеют структуру шпинелей (XI § 2 доп. 37) — нормальных (например, Ni), обращенных (например, Zn) или смешанных (например, Mn). Они являются полупроводниками с очень разнообразными магнитными свойствами и широко используются в технике.

220) В качестве производного железистой кислоты ($HFeO_2$) и $Fe(OH)_2$, как основания, следует рассматривать ферромагнитный черный минерал магнетит — Fe_3O_4 (т. пл. 1594 °С). Отвечающая ему по составу закись-окись железа может быть получена сильным накаливанием Fe_2O_3 (рис. XIV-44) и образуется в виде окалины при горячей обработке стальных болванок (а также при сжигании порошка Fe на воздухе). Так

как природный магнетит (иначе, магнитный железняк) нерастворим в щелочах и кислотах и отличается довольно хорошей электропроводностью, он иногда используется для изготовления электродов, применяемых затем при различных электрохимических процессах.

221) Магнетит имеет формулу $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$ и строение обращенной шпинели, т. е. половина атомов Fe^{III} находится в тетраэдрических пустотах, а другая половина и атомы Fe^{II} — в октаэдрических. Это может быть схематически выражено формулой $Fe^{III}\{Fe^{III}, Fe^{II}\}O_4$. Однотипный с магнетитом по составу окисел Co_3O_4 имеет, по-видимому, иное валентное соотношение атомов — $Co^{II}_2Co^{IV}O_4$. Он кристаллизуется по типу нормальной шпинели с Co^{IV} в тетраэдрических пустотах и Co^{II} — в октаэдрических (т. е. с формулой $Co^{IV}\{Co^{II}, Co^{II}\}O_4$).

222) Получаемый осаждением из водных растворов гидрат окиси кобальта после высушивания при 100 °С отвечает формуле $Co(OH)_3$. Около 150 °С он переходит в $CoO(OH)$, а около 250 °С — в Co_3O_4. Для произведения растворимости $Co(OH)_3$ дается значение $3\cdot10^{-45}$.

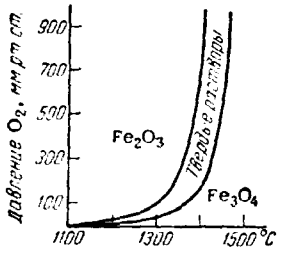


Рис. XIV-44. Равновесие термической диссоциации Fe_2O_3.

С большим избытком сильной щелочи гидрат окиси кобальта способен образовывать гидроксосоли. Некоторые из последних были выделены и в кристаллическом состоянии. Примером может служить зеленый кобальтат калия — $K_3[Co(OH)_6]$. Сухим путем были получены и некоторые безводные кобальтаты, например $LiCoO_2$, $Ca(CoO_2)_2$ и $LaCoO_3$.

223) Для произведения растворимости $Ni(OH)_3$ указывается порядок 10^{-37}. Получаемый окислением в щелочной среде осадок гидрата окиси никеля имеет, по-видимому, основной состав $NiO(OH)$, но содержит также переменные количества сорбированной воды. Эффективный магнитный момент никеля в нем равен 2,48. При нагревании высушенного осадка он около 140 °С теряет воду и кислород, переходя в NiO. Сухим путем были получены черные никелаты $MNiO_2$ (где M — Li, Na) и $Ba_2Ni_2O_5$.

224) Перевод $Ni(OH)_2$ в гидрат окиси может быть достигнут не только чисто химическим путем, но и электроокислением в щелочной среде. Процесс этот, наряду с использованием для обратного получения электрического тока сильных окислительных свойств $Ni(OH)_3$, лежит в основе действия щелочных аккумуляторов. Последние содержат один электрод, сформованный из порошка металлического Fe, другой — из гидроокиси никеля. Оба электрода опущены в крепкий раствор KOH (к которому часто добавляют LiOH, повышающий емкость аккумулятора). Протекающие при разрядке и зарядке химические процессы могут быть переданы схемой:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{разрядка}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Напряжение на клеммах щелочного аккумулятора при разрядке равно приблизительно 1,3 *в*, при зарядке 1,8 *в*. В настоящее время при изготовлении щелочных аккумуляторов вместо железа часто применяют кадмий.

В отличие от свинцового (X § 6 доп. 6) щелочной аккумулятор хорошо выдерживает перегрузку и длительное пребывание в разряженном состоянии. Благодаря этому, а также сравнительно малой массе и большей устойчивости к сотрясениям он часто применяется для обслуживания различных передвижных установок. Основным недостатком щелочного аккумулятора является его меньший коэффициент полезного действия. Поэтому для больших стационарных установок предпочтительнее свинцовый аккумулятор.

225) Бесцветность иона $Fe^{\cdots}$ может быть наглядно установлена, если создать условия, практически исключающие гидролиз. Таким условиям отвечает, например, растворение $Fe(ClO_4)_3$ в молярной $HClO_4$: получается бесцветный раствор, который желтеет лишь при разбавлении. Возникновение цветности связано с реакциями по

схеме: $[Fe(OH_2)_6]^{\cdots} \rightleftarrows [Fe(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows [Fe(OH_2)_4(OH)_2]^{\cdot} + 2H^{\cdot}$, т. е. с заменой в непосредственном окружении Fe^{3+} молекул воды на легче деформируемые ионы OH^-. Для констант кислотной диссоциации иона $Fe^{\cdots}$ даются значения $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$.

226) Безводные *галиды* $FeГ_3$ могут быть получены взаимодействием железа с соответствующим свободным галоидом. Теплоты их образования равны 235 (F), 96 (Cl), 63 (Br) *ккал/моль*. Исключение представляет иод, при растирании которого с порошком Fe образуется продукт, отвечающий по составу формуле Fe_3I_8 (или $2FeI_3 \cdot FeI_2$), т. е. содержащий наряду с трехвалентным также и двухвалентное железо. Разложение его поташом по реакции $Fe_3I_8 + 4K_2CO_3 = 8KI + Fe_3O_4 + 4CO_2$ служит иногда техническим методом получения иодистого калия из свободного иода.

227) Безводное FeF_3 (т. возг. $>1000\,^\circ C$) имеет зеленоватый цвет. Пары его (около 750 °C) содержат и мономерные, и димерные молекулы. В воде FeF_3 малорастворимо (0,9 *г/л*), но легко растворяется в разбавленной HF. Для него описаны два кристаллогидрата — с 4,5 и $3H_2O$. Оба они способны, по-видимому, существовать в различных формах, так как даже по чисто внешнему признаку — цветности — данные разных авторов сильно расходятся (указывались окраски розовая, бесцветная и зеленая). Для последовательных констант электролитической диссоциации молекулы FeF_3 даются следующие значения: $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-6}$.

С фторидами щелочных (и некоторых других) металлов FeF_3 образует устойчивые двойные соли, главным образом типов $M_2[FeF_5]$ и $M_3[FeF_6]$. Получено и бледно-зеленое соединение состава $H_3FeF_6 \cdot 3H_2O$, которое может рассматриваться не только как кристаллогидрат свободной кислоты, но также как ее оксониевая соль $[(H_3O)_3FeF_6]$ или кристаллогидрат бифторида железа $[Fe(HF_2)_3 \cdot 3H_2O]$.

228) Нагреванием до 950 °C смеси FeF_3 и Fe_2O_3 был получен нерастворимый в воде черный оксофторид — OFeF. Его также нерастворимый в воде рентгеноаморфный гидрат $OFeF \cdot nH_2O$ образуется при обработке свежеосажденного $Fe(OH)_3$ крепким раствором NH_4F.

229) Интересны малорастворимые в воде кристаллогидраты смешанных фторидов разновалентного железа — желтый $FeF_2 \cdot FeF_3 \cdot 7H_2O$ и темно-красный $FeF_2 \cdot FeF_3 \cdot 3H_2O$. Длительным их нагреванием до 180 °C в токе азота был получен синевато-серый безводный смешанный фторид Fe_2F_5. Выдерживание при 700 °C смесей FeF_3 с $KFeF_3$ приводит к образованию «бронз» типа K_xFeF_3 (ср. VIII § 5 доп. 44). Установлено, что для них характерны три кристаллические фазы с областями устойчивости $0{,}18 \leqslant x \leqslant 0{,}25$ (I), $0{,}40 \leqslant x \leqslant 0{,}60$ (II) и $0{,}95 \leqslant x \leqslant 1$ (III).

230) Черно-коричневое $FeCl_3$ (т. пл. 308, т. кип. 315 °C) может быть очищено возгонкой (в отсутствие воздуха). Плотность его пара вблизи температуры кипения отвечает удвоенной формуле (Fe_2Cl_6), выше 750 °C — простой. Для плоской молекулы $FeCl_3$ дается $d(FeCl) = 2{,}14$ Å. Повышение точки кипения спиртовых и эфирных растворов указывает на простую формулу содержащегося в них хлорного железа. На воздухе $FeCl_3$ легко расплывается. В водных растворах оно очень сильно диссоциировано (V § 5 доп. 18). Магнитные свойства иона $Fe^{\cdots}$ указывают на наличие в нем пяти неспаренных электронов.

Строение молекулы Fe_2Cl_6 в парах соответствует показанному на рис. XI-21 с параметрами $d(FeCl_{крайн}) = 2{,}11$ Å, $\angle ClFeCl_{внешн} = 128°$, $d(FeCl_{средн}) = 2{,}28$ Å, $\angle ClFeCl_{внутр} = 92°$, т. е. она структурно аналогична молекуле Al_2Cl_6. При нагревании твердого хлорного железа выше 500 °C в вакууме начинается частичная диссоциация по схеме $2FeCl_3 + 32\ ккал \rightleftarrows 2FeCl_2 + Cl_2$. Аналогичная термическая диссоциация коричнево-красного $FeBr_3$ идет гораздо легче (атмосферное давление брома достигается при 139 °C), а иодное железо неустойчиво уже при обычной температуре. В твердом состоянии оно не получено, но в газовой фазе при избытке иода, по-видимому, существовать может.

231) С хлоридами ряда других элементов $FeCl_3$ способно образовывать двойные соединения, главным образом типа $X[FeCl_4]$, где X — одновалентный катион. Им может быть, например, Na^+ (т. пл. соли 163 °C), K^+ (т. пл. 249 °C), NH_4^+ (т. пл. 297,

т. кип. 390 °С), $[PCl_4]^+$ (т. пл. 332 °С), $[OPCl_2]^+$ (т. пл. 119 °С). Теплота образования по схеме $MCl + FeCl_3 = M[FeCl_4]$ составляет для натрия лишь 1 *ккал/моль*, но для калия уже 7 *ккал/моль*. Изучение магнитных свойств еще не плавящихся при 250 °С желтых кристаллов $[N(CH_3)_4][FeCl_4]$ показало, что атом железа содержит 5 непарных электронов ($M_{эфф} = 5{,}98$), а рентгеноструктурным исследованием устойчивого до 800 °С $NaFeCl_4$ было установлено, что ион $[FeCl_4]^-$ в кристаллах этого соединения представляет собой искаженный тетраэдр с атомом железа около центра [$d(FeCl) = 2{,}18 \div 2{,}22$ Å, $\angle ClFeCl = 105 \div 113°$].

Отвечающая всем этим солеобразным веществам свободная кислота может быть выделена в форме эфирата $HFeCl_4 \cdot 3(C_2H_5)_2O$ действием газообразного хлористого водорода на раствор $FeCl_3$ в тщательно обезвоженном эфире. Изучение близкого по характеру к рассмотренным выше солям $Cs_3Fe_2Cl_9$ показало, что вещество это может существовать в двух модификациях, одна из которых содержит анион $Fe_2Cl_9^{3-}$ (ср. рис. VIII-38), а другая представляет собой двойное соединение типа $2Cs[FeCl_4] \cdot CsCl$.

232) Сплавлением $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 37 °С) с $FeCl_3$ может быть получен красный о к с о х л о р и д OFeCl. Выше 300 °С он распадается на Fe_2O_3 и $FeCl_3$.

233) Взаимодействием $FeCl_3$ с $LiAlH_4$ (в эфирной среде при —78 °С) был получен твердый черно-коричневый а л а н а т двухвалентного железа — $Fe(AlH_4)_2$. Свойства его подробно не описаны, но сообщалось, что при обычной температуре он устойчив.

234) Отмечалось, что обработка воды на водопроводных станциях $FeCl_3$ имеет ряд преимуществ перед обработкой $Al_2(SO_4)_3$ (XI § 2 доп. 62). Применим он в интервале pH исходной воды 4—8.

235) Крепкий (20%-ный) водный раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ является одним из лучших эмульгаторов ртути. При ее перемешивании с этим раствором вся масса быстро превращается в серый порошок, состоящий из мелких капелек ртути, покрытых тончайшей пленкой Hg_2O (при хранении переходящей в $HgCl_2$ и затем HgO).

236) Как отмечалось ранее (X § 1 доп. 24), хлорное железо способно внедряться в графит. Обработка продукта такого внедрения раствором металлического натрия в жидком аммиаке ведет к восстановлению железа до металла. Образующийся «ферромагнитный графит» может содержать до 22% Fe. Он прессуется лучше чистого графита и выдерживает без изменения даже длительный контакт с концентрированной соляной кислотой.

237) Из галоидных солей трехвалентного кобальта в отсутствие влаги устойчив светло-коричневый CoF_3, который может быть получен действием фтора на CoF_2 при 250 °С. Теплота его образования из элементов оценивается в 185 *ккал/моль*. В кристалле CoF_3 атом кобальта окружен шестью атомами фтора с $d(CoF) = 1{,}89$ Å. Известны также некоторые его комплексные производные — голубые соли типа $M_3[CoF_6]$ (где M — Li, Na, K, Rb, Cs), $Ba_3[CoF_6]_2$ и $[CoF_3(NH_3)_3]$. Щелочные соли имеют $M_{эфф} \approx 5{,}4$, а аммиачный комплекс диамагнитен. Ярко-зеленый кристаллогидрат $2CoF_3 \cdot 7H_2O$ выделяется на охлаждаемом платиновом аноде при электролизе раствора CoF_2 в 40%-ной HF. Для него было найдено $M_{эфф} = 4{,}47$, что лучше соответствует строению $2[CoF_3(OH_2)_3] \cdot H_2O$, чем $[Co(OH_2)_6][CoF_6] \cdot H_2O$. Водой он полностью гидролизуется с образованием $Co(OH)_3$. Очень неустойчивый темно-зеленый $CoCl_3$ может быть получен обработкой Co_2O_3 хлористым водородом в темноте при —5 °С под слоем сухого эфира.

238) Получить NiF_3 не удается, но отмечалось, что в результате фторирования безводного $NiCl_2$ при 150 °С образуется коричневое, сильно дымящее на воздухе вещество приблизительного состава Ni_2F_5. Фторированием смеси $3KCl + NiSO_4$ при 340 °С был получен фиолетовый $K_3[NiF_6]$, относительно устойчивый на воздухе, но разлагаемый водой. Его магнитная характеристика ($M_{эфф} = 2{,}5$) с учетом возможного вклада орбитального момента соответствует одному непарному электрону в атоме никеля. Известен и $Na_3[NiF_6]$, но получить аналогичные комплексы Rb и Cs не удалось.

239) Простой ц и а н и д трехвалентного железа неизвестен. Напротив, производные железосинеродистой кислоты хорошо изучены. Комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ очень устойчив. Теплота его образования из отдельных ионов оценивается в 70 *ккал/моль*,

а полная константа нестойкости равна $2 \cdot 10^{-44}$. Изучение магнитных свойств показывает, что в атоме железа имеется один непарный электрон. Для получения $K_3[Fe(CN)_6]$ пользуются обычно окислением $K_4[Fe(CN)_6]$ в солянокислой среде свободным хлором.

Взаимодействием концентрированных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и HCl может быть получена (в виде коричневых кристаллов) свободная железосинеродистая кислота, которая, однако, трудно поддается очистке от примесей. По диссоциации всех трех своих водородов кислота эта относится к весьма сильным.

Феррицианид калия образует коричнево-красные кристаллы, переходящие при растирании в желтый порошок, легко растворяющийся в воде с зеленовато-желтым окрашиванием жидкости. Практически $K_3[Fe(CN)_6]$ используется главным образом в качестве сильного окислителя, особенно активно действующего в щелочной среде. Например, вольфрам легко переводится им в раствор по уравнению: $W + 6K_3[Fe(CN)_6] + 8KOH = 6K_4[Fe(CN)_6] + K_2WO_4 + 4H_2O$. Нагревание $K_3[Fe(CN)_6]$ с концентрированным раствором KOH (1 : 1) сопровождается выделением кислорода и образованием $K_4[Fe(CN)_6]$. Интересна реакция по схеме $BaO_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = K_6Ba[Fe(CN)_6]_2 + O_2$, которая может быть использована для количественного определения перекиси бария. Имеется указание на сильную ядовитость феррицианидов.

240) При освещении водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ рассеянным дневным светом происходит быстрое увеличение значения pH, а при последующем помещении в темноту — его постепенное уменьшение. Вероятно, это обусловлено светочувствительностью равновесий по схемам: $K_3[Fe(CN)_6] + H_2O \rightleftarrows K_2[Fe(CN)_5OH_2] + KCN$ и $KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$.

241) Как и ферроцианиды (доп. 185), некоторые феррицианиды сравнительно слабо диссоциированы в растворах. Например, константы диссоциации $La[Fe(CN)_6]$, $Ca[Fe(CN)_6]'$ и $Tl[Fe(CN)_6]''$ равны соответственно $2 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $6 \cdot 10^{-4}$.

242) С солями двухвалентного железа раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ тотчас дает осадок железной лазури (доп. 186). Интересно, что валентная перестройка от $Fe^{II} + [Fe^{III}(CN)_6]$ к $Fe^{III} + [Fe^{II}(CN)_6]$ происходит практически мгновенно (обратный процесс можно осуществить при 300 °C в вакууме). Рассматриваемой реакцией пользуются в аналитической химии для открытия иона $Fe^{\cdot\cdot}$. Соли трехвалентного железа при этом не мешают, так как ион $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ дает с железосинеродистым калием лишь зеленовато-коричневое окрашивание (соединение $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ способно существовать только в растворе).

243) Помимо комплексных цианидов железа с шестью ионами CN^- во внутренней сфере известен ряд соединений, содержащих только пять таких ионов, причем место шестого оказывается занятым каким-либо другим ионом (NO_2^-, NCS^-, NCO^-, N_3^-, AsO_2^-, SO_3^{2-}) или нейтральной молекулой (NO, CO, NH_3, H_2O). Подобные комплексы железа объединяют под названием п р у с с и д н ы х соединений. Последние могут иметь комплексообразователем и двух- и трехвалентное железо. Например, известны светло-желтый $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$ и темно-желтый $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot H_2O$. В зависимости от заряда комплексообразователя и замещающей CN^- атомной группы общая валентность пруссидного аниона колеблется от 2 до 5. Примером последнего типа может служить светло-желтый $Na_5[Fe(CN)_5SO_3] \cdot 9H_2O$.

244) Наиболее интересны пруссиды общего типа $Na_n[Fe(CN)_5NO]$, где $n = 2, 3, 4$. Вероятно во всех них железо двузначно, но с увеличением n меняется по ряду NO^+—NO—NO^- значность ковалентно связанной окиси азота. Из них устойчив лишь $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, а остальные два соединения, которые могут быть получены его восстановлением, малоустойчивы.

В кристалле $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ комплексный анион имеет структуру искаженного октаэдра с атомом железа около центра (на 0,2 Å смещенным относительно плоскости четырех атомов C в сторону NO) и параметрами $d(FeC) = 1{,}90 \div 1{,}93$, $d(CN) = 1{,}14 \div 1{,}19$, $d(FeN) = 1{,}63$, $d(NO) = 1{,}13$ Å. Связь NO характеризуется высокими значениями $\omega(NO) = 1940$ $см^{-1}$ и $\kappa(NO) = 16{,}4$, что согласуется с представлением

о некоторой положительной поляризации NO в рассматриваемом веществе. По одним данным оно диамагнитно, по другим имеет $M_{эфф} \approx 1{,}4$.

245) Только что рассмотренное пруссидное соединение — $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ — носит техническое название **нитропруссид натрия** и находит использование при химическом анализе в качестве реактива на ионы S'' и SO_3''. Его устойчивые на воздухе рубиново-красные кристаллы легкорастворимы в воде и спирте. С ионом S'' раствор нитропруссида натрия дает красно-фиолетовую, а с ионом SO_3'' — розово-красную окраску. По нитропруссиду натрия имеется обзорная статья *.

246) Взаимодействие солей двухвалентного кобальта с KCN в присутствии окислителей ведет к образованию комплексного цианида трехвалентного кобальта. Выделяющийся из сильно сконцентрированного раствора $K_3[Co(CN)_6]$ представляет собой бледно-желтые кристаллы. Интересно, что при 240 °C они сорбируют газообразный водород (не реагируя с ним), а при 350 °C его десорбируют. Для октаэдрического иона $[Co(CN)_6]^{3-}$ найдены значения $d(CoC) = 1{,}90$ Å, $\kappa(CoC) = 1{,}8$ и $\kappa(CN) = 16{,}8$.

Упариванием $K_3[Co(CN)_6]$ досуха с HNO_3 или H_2SO_4 и выщелачиванием остатка водой может быть получена в виде бесцветных кристаллов свободная **кобальтисинеродистая** кислота — $H_3[Co(CN)_6]\cdot 5H_2O$. Последняя растворима также в спирте и является сильной трехосновной кислотой. Большинство ее солей малорастворимо в воде.

247) Помимо $H_3[Co(CN)_6]$, для трехвалентного кобальта известна комплексная кислота $H[Co(CN)_4(OH_2)_2]$ и отвечающие ей соли (обычно красного цвета). Длительным нагреванием свободной кислоты до 120 °C может быть получен синий **цианид** трехвалентного кобальта — $Co(CN)_3$, при взаимодействии с водой переходящий в красный гидрат состава $Co(CN)_3\cdot 2H_2O$. Нагревание в тех же условиях солей $H[Co(CN)_4(OH_2)_2]$ ведет к их обезвоживанию с образованием комплексов типа $M[Co(CN)_4]$. Интересными цианидными производными кобальта являются соли аниона $[(NC)_5Co{-}A{-}Co(CN)_5]^{6-}$, где A — SO_2 или $SnCl_2$.

248) Известны также некоторые комплексы кобальта, аналогичные пруссидным соединениям железа. Характерно для них замещение цианидной группы только на анионы (I^-, H^-, OH^- и др.) и NO. Хорошо растворимый в воде желтый $K_3[Co(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ диамагнитен. Найденные для него значения $\omega(NO) = 1125$ *см*$^{-1}$ и $\kappa(NO) = 5{,}5$ указывают на наличие во внутренней сфере NO^-. Интересно, что в $K_3[Co(CN)_5SCN]$ роданидный ион присоединяется к кобальту не через азот (как обычно), а через серу.

249) Кроваво-красный **роданид** трехвалентного железа легко образуется при взаимодействии ионов Fe''' и NCS'. Из раствора он может быть выделен в виде черно-красного кристаллогидрата $Fe(NCS)_3\cdot 3H_2O$, хорошо растворимого в воде, спирте и эфире. С роданидами щелочных металлов родановое железо дает сравнительно непрочные комплексные соединения, примером которых может служить темно-красный $K_3[Fe(SCN)_6]\cdot 2H_2O$. Интересно, что его образование происходит с заменой связей Fe—N исходного роданида на связи Fe—S. Однако под высоким давлением внутренняя сфера необратимо изомеризуется с возвратом к связям Fe—N.

Интенсивная окраска роданового железа используется в качестве очень чувствительной реакции открытия ионов Fe''' и NCS'. Она возникает уже при образовании иона $FeNCS''$. Зависимость константы диссоциации этого иона от ионной силы раствора (при 25 °C) и температуры (при $\mu = 1{,}2$) видна из приводимых ниже данных:

μ	0,2	0,3	0,5	0,8	1,2	°C	10	20	25	30	40
$K\cdot 10^3$	5,2	5,9	6,8	7,5	7,7	$K\cdot 10^3$	6,7	7,2	7,7	8,0	8,4

250) **Нитрат** трехвалентного железа $[Fe(NO_3)_3]$ может быть получен растворением Fe в 25%-ной азотной кислоте. Выделяется он в виде почти бесцветного кристаллогидрата (обычно с 6 или $9H_2O$), хорошо растворимого в эфире. При раствore-

* Бернштейн В. Н., Беликов В. Г., Успехи химии, 1961, № 2, 532.

нии его в воде получается бурый (вследствие гидролиза) раствор, который может быть обесцвечен добавлением достаточного количества HNO_3. Для константы диссоциации иона $FeNO_3^{\cdot\cdot}$ дается значение $K = 1{,}0$.

В безводном состоянии $Fe(NO_3)_3$ неизвестен. Однако действием избытка N_2O_4 на порошок железа может быть получен аддукт состава $Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$, строение которого отвечает формуле $NO[Fe(NO_3)_4]$. Известны и некоторые другие соли того же комплексного аниона, например $Cs[Fe(NO_3)_4]$. Водой все они разлагаются.

251) В отличие от железа для кобальта безводный $Co(NO_3)_3$ известен. Атом Co в его молекуле координирован шестью атомами кислорода (по 2 от каждой NO_3-группы). Вещество это слабо парамагнитно и малоустойчиво.

252) Взаимодействием $NiCl_2$ с избытком N_2O_5 был получен светло-зеленый комплекс $NO_2[Ni(NO_3)_4]$. Он имеет $M_{эфф} = 4{,}5$ и под вакуумом переходит в $Ni(NO_3)_3$.

253) Нормальный ацетат трехвалентного железа может быть выделен только из концентрированной уксусной кислоты. При растворении в воде он подвергается очень сильному гидролизу. В хлорнокислой среде для константы диссоциации иона $CH_3COOFe^{\cdot\cdot}$ было найдено значение $K = 3 \cdot 10^{-3}$.

254) Зеленовато-черный ацетат трехвалентного кобальта был получен электроокислением $Co(CH_3COO)_2$ в уксуснокислой среде. При нагревании он разлагается лишь около 100 °C. Зеленые растворы $Co(CH_3COO)_3$ в уксусной кислоте или спирте устойчивы длительное время, а в водной среде они медленно гидролизуются.

255) Оксалат трехвалентного железа может быть получен в виде желтого (зеленеющего на воздухе) микрокристаллического порошка состава $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$. Для кобальта аналогичное производное неизвестно. Напротив, некоторые комплексные оксалаты известны для обоих элементов. Примерами могут служить аммонийные соли типа $(NH_4)_3[Э(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Для константы диссоциации иона $FeC_2O_4^{\cdot}$ дается значение $4 \cdot 10^{-8}$.

256) Аналогичное по составу (и зеленой окраске) калийное производное железа обладает интересными фотохимическими свойствами. В его растворе (обычно около 0,01 *M* и содержащем 0,1 н. H_2SO_4) под действием света с $\lambda < 4900$ Å происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного за счет окисления части ионов C_2O_4'' до CO_2 по схеме $2K_3[Fe(C_2O_4)_3] = 2K_2[Fe(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2CO_2$. Так как эта реакция протекает в строгом соответствии с количеством поглощенной лучистой энергии, ею можно пользоваться для измерения последней.

257) На той же реакции основан один из методов копирования чертежей. Для этого пропитанную смесью растворов $K_2[Fe(C_2O_4)_3]$ (или соответствующей лимониокислой соли) и $K_3[Fe(CN)_6]$ бумагу покрывают нанесенным на кальку чертежом и затем подвергают действию сильного освещения. На незакрытых линиями чертежа местах происходит при этом восстановление трехвалентного железа до двухвалентного. Если теперь опустить бумагу в воду, то подвергавшиеся освещению места покрываются слоем железной лазури, тогда как по отвечающим чертежу линиям остаются белые полосы. В результате получается синяя светокопия (т. н. синька), точно передающая все детали исходного чертежа.

258) Соль трехвалентного железа и трехосновной лимонной кислоты $-CH_2COOH-C(OH)COOH-CH_2COOH$ (т. пл. 153 °C, $K_1 = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-7}$) — хорошо растворима в воде. Так как этот цитрат железа очень мало диссоциирован ($K = 1 \cdot 10^{-12}$), трехвалентное Fe прочно связывается лимонной кислотой, чем и обусловлена возможность выведения с ее помощью пятен ржавчины.

259) Карбонатные производные трехвалентного железа не получены, но в крепких растворах щелочных карбонатов, по-видимому, образуются. При окислении двухвалентного кобальта перекисью водорода в присутствии избытка $NaHCO_3$ осаждается малорастворимый в воде карбонатный комплекс состава $Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$. Так как это зеленое вещество (т. разл. 93 °C) под вакуумом над P_2O_5 при 80 °C не теряет воду, возможно, что его формулу правильнее писать $Na_3[Co(HCO_3)_3(OH)_3]$. Рассматриваемый карбонат может служить удобным исходным соединением для синтеза других комплексов трехвалентного кобальта.

260) Безводный сульфат трехвалентного железа выделяется в виде белого порошка при обработке Fe_2O_3 концентрированной серной кислотой. С водой он образует ряд кристаллогидратов, из которых наиболее обычен желтый $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, иногда встречающийся и в природе. При осторожном нагревании кристаллогидратов происходит их обезвоживание, а дальнейшее накаливание безводного $Fe_2(SO_4)_3$ ведет к его распаду по схеме $Fe_2(SO_4)_3 + 135$ *ккал* $= Fe_2O_3 + 3SO_3$ (давление диссоциации в 760 *мм рт. ст.* достигается при 709 °С).

С сульфатами щелочных металлов и аммония $Fe_2(SO_4)_3$ легко образует двойные соли типа квасцов — $M[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. В чистом состоянии соли эти бесцветны, обычно же они окрашены следами сульфата трехвалентного марганца в бледно-фиолетовый цвет. Наиболее обычны железо-аммонийные квасцы — $NH_4[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Как очень малорастворимый в воде следует отметить почти бесцветный двойной сульфат состава $Na_3[Fe(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$, иногда встречающийся в природе (минерал феррниатрит). Возможно, что его формулу правильнее писать $Na_3[Fe(HSO_4)_3(OH)_3]$. Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ способен растворять Cu_2S и CuS, что используется при гидрометаллургическом получении меди (XIII § 2 доп. 14). Для константы диссоциации иона $FeSO_4$ дается значение $2 \cdot 10^{-4}$ (ср. V § 5 доп. 19).

261) Сульфат трехвалентного кобальта может быть получен электролизом насыщенного раствора $CoSO_4$ в 40%-ной серной кислоте. При этом он выделяется на охлаждаемом до 0 °С аноде в виде зеленовато-синего кристаллогидрата $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Последний малоустойчив не только в растворах, но и в твердом состоянии. С сульфатами щелочных металлов $Co_2(SO_4)_3$ образует темно-синие двойные соли типа квасцов.

262) Сульфат трехвалентного никеля неизвестен. Однако при обработке $Ni(OH)_3$ раствором $KHSO_4$ образуется розовая жидкость, окраска которой обусловлена, по-видимому, содержащимися в ней ионами Ni^{3+}.

263) Практически нерастворимый в воде сульфид трехвалентного железа выпадает в виде черного осадка при действии растворимых сульфидов на соли Fe^{3+}. Во влажном состоянии он быстро разрушается на воздухе с образованием $Fe(OH)_3$ и выделением свободной серы. Разбавленная HCl легко растворяет его по уравнению: $Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 2H_2S + S$. Кристаллический Fe_2S_3 был получен обработкой суспензии $Fe(OH)_3$ сероводородом под давлением. Около 200 °С он распадается на FeS и FeS_2. Сплавлением Fe_2S_3 с сульфидами одновалентных металлов могут быть получены кристаллические двойные соединения общей формулы $M[FeS_2]$. Красно-фиолетовые кристаллы $KFeS_2$ образованы анионными цепями типа $\cdots FeS_2FeS_2 \cdots$, между которыми располагаются катионы калия.

264) Интересным производным трехвалентного железа является его комплексный нитрид — $Li_3[FeN_2]$. В отсутствие лития Fe с азотом непосредственно не соединяется. Напротив, при накаливании в атмосфере N_2 смеси железа с литием (или Li_3N) получается нитрид указанного выше состава. В отличие от других производных Fe^{3+} продуктом легко идущего гидролиза $Li_3[FeN_2]$ является не $Fe(OH)_3$, а черная окись железа.

265) Желто-оранжевый ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ характеризуется эффективным радиусом 2,5 Å и константой нестойкости $3 \cdot 10^{-33}$. Длина связи кобальта с азотом аммиака равна 1,94 Å, а данные для ее силовой константы очень противоречивы (5,4 и 1,1). Ион этот не разрушается концентрированной серной кислотой, а его термическая диссоциация наступает лишь около 200 °С. С анионами он часто образует более или менее прочные ассоциаты. Так, константа диссоциации $[Co(NH_3)_6]SO_4^+$ равна лишь $1 \cdot 10^{-3}$. По подобной внешнесферной координации в комплексах трехвалентного кобальта имеется обзорная статья *.

Помимо производящихся от рассматриваемого иона многочисленных солей, было получено и свободное основание $[Co(NH_3)_6](OH)_3$, являющееся очень сильным ($K_3 \approx 1 \cdot 10^{-2}$). Большой объем и высокая прочность $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ позволяют использо-

* Миронов В. Е., Успехи химии, 1970, № 4, 702.

вать его для стабилизации ряда неустойчивых анионов. Примером может служить малорастворимый кристаллогидрат $[Co(NH_3)_6]_2[OBe_4(CO_3)_6]\cdot 12H_2O$ (ср. XII· § 1 доп. 61). Интересно, что $[Co(NH_3)_6]I_3$ образует с $[Co(NH_3)_6]I_2$ непрерывный ряд твердых растворов (ср. XII § 2 доп. 70).

266) Из продуктов частичного замещения аммиака в катионе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ особенно много известно монозамещенных типа $[Co(NH_3)_5X]$, где место X может занимать как нейтральная молекула (например, H_2O), так и анион вплоть до трехзарядного (например, PO_4^{3-}). Возникающий при замещении контакт кобальта с кислородом сообщает соединению цвет от розового до красного, с фтором — розовый, с хлором — красный, с бромом — пурпурный, с иодом — зеленый, с азотом нитро-группы (как и с азотом аммиака) — оранжевый.

267) Некоторые из этих соединений весьма интересны. Так, катион $[Co(NH_3)_5OH_2]^{\cdots}$ является слабой кислотой ($K = 7\cdot 10^{-7}$). Производные катиона $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$ известны в двух формах — черной и красной. Обе они диамагнитны, но первая мономерна, а вторая димерна. Катион первой формы имеет структуру октаэдра с четырьмя молекулами аммиака в плоскости [d(CoN) = 1,93 Å] и резко увеличенным расстоянием [d(CoN) = 2,28 Å] до пятой молекулы, находящейся в транс-положении к окиси азота [d(CoN) = 1,99 Å]. Параметры последней [d(NO) = 1,26 Å, ω(NO) = = 1170 $см^{-1}$] характеризуют ее как NO^-. Красная форма не изучена столь полно, но для ее катиона вероятна гипонитритная структура $[(NH_3)_5CoON = NOCo(NH_3)_5]^{4+}$. Сообщалось и о получении очень нестойких черных кристаллов $[Fe(NH_3)_5NO]Cl_2$. В этом соединении нитрозо-группа также несет отрицательный заряд.

268) Из других комплексных соединений рассматриваемых элементов в их трехвалентном состоянии следует прежде всего отметить **циклопентадиенильные** производные общего типа $(C_5H_5)_2Э^+$, образующие соли синего (Fe), желтого (Co) или оранжевого (Ni) цвета. Катион $(C_5H_5)_2Co^+$ отличается исключительной химической стойкостью (на него не действуют ни щелочи, ни кислоты, ни даже царская водка), а $(C_5H_5)_2CoOH$ является сильным основанием.

269) Для кобальта и железа известны **изонитрильные** комплексы и **ацетилацетонаты**. Полная константа нестойкости красного $Fe(C_5H_7O_2)_3$ (т. пл. 187 °C) равна $6\cdot 10^{-27}$. В комплексах типа $[ЭГ_3(PR_3)_2]$ (где Г — Cl, Br, а R — CH_3 и др.) магнитные моменты соединений никеля соответствуют одному, а кобальта — двум непарным электронам. Темно-синий хлоридный комплекс никеля (с R — C_2H_5) плавится при 63 °C, а кобальта — при 104 °C. Аналогична магнитная характеристика **этилендиаминовых** комплексов трехвалентного никеля типа $NiEn_2Г_3$ (где Г — Cl, Br). Для него известно также производное **формальдоксима** ($HONCH_2$, т. кип. 84 °C) типа $Na_3[Ni(ONCH_2)_6]$, интересное как интенсивностью своей коричневой окраски, так и окисляемостью до $Na_2[Ni(ONCH_2)_6]$ уже под действием кислорода воздуха. Последнее соединение (т. пл. 230 °C) диамагнитно ($\chi = -102$) и хорошо растворимо в воде, но не растворяется в органических растворителях.

270) Исходя из ацетилацетоната кобальта, были синтезированы комплексы $N_2Co[P(C_6H_5)_3]_3$ и $N_2Co(H)[P(C_6H_5)_3]_3$ с молекулой азота в качестве лиганда. Они растворимы в бензоле и эфире, довольно устойчивы по отношению к воде, но чувствительны к кислороду. Первое из этих соединений в растворе взаимодействует с молекулярным водородом по обратимой реакции: $N_2Co[P(C_6H_5)_3]_3 + H_2 \rightleftarrows H_2Co[P(C_6H_5)_3]_3 +$ (оранжевый — желтый) $+ N_2$. Рентгеноструктурное изучение кристаллов второго показало, что молекула N_2 является монодентатным лигандом, а координация кобальта тригонально-пирамидальна: три атома P в основании, атомы N и H в вершинах [d(CoP) = 2,2, d(CoN) = 1,8, d(CoH) = 1,6 Å].

Для железа были синтезированы подобные же комплексы состава $N_2Fe[P(C_2H_5)_3]_4$ и $N_2Fe(H_2)(PR_3)_3$. Интересно, что во втором из них H_2 или одна из групп PR_3 [где $R_3 = C_2H_5(C_6H_5)_2$] замещается легче, чем N_2.

Для никеля получен темно-красный комплекс состава $N_2[Ni(PR_3)_2]_2$ (где R — C_6H_{11}). В бензольном растворе он диссоциирует на $N_2Ni(PR_3)_2$ и $Ni(PR_3)_2$.

271) Обработкой при —50 °С эфирного раствора $FeCl_2$ избытком 30%-ной H_2O_2 и спиртового KOH может быть, по-видимому, получена перекись железа. Соединение это представляет собой устойчивый лишь при низких температурах красный порошок, которому приписывается структурная формула $HOO(OH)FeOOFe(OH)OOH$. Еще хуже охарактеризовано образующееся в аналогичных условиях серо-зеленое перекисное производное никеля. Для кобальта характерно нахождение пероксидной группы в составе комплексного катиона.

272) При стоянии сильно насыщенного аммиаком раствора $Co(NCS)_2$ на воздухе образуется коричневый пероксидный комплекс $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NCS)_4$. Строение отвечающего ему катиона схематически показано на рис. XIV-45.

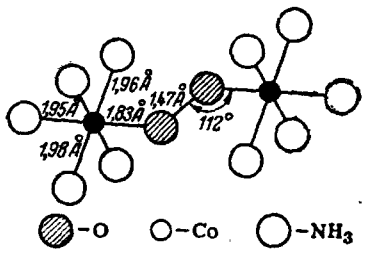


Рис. XIV-45. Схема строения $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$.

273) Наиболее интересны зеленые производные катиона $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$, известные для ряда анионов (Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}) и имеющие магнитный момент, отвечающий одному непарному электрону. Рентгеноструктурное исследование этого катиона дало $d(OO) = 1{,}32$ Å, что соответствует супероксидному иону O_2^-. Тем самым снимается долгое время остававшийся неясным вопрос о валентности кобальта в комплексах данного типа (для которых ранее принималось наличие центрального иона O_2^{2-}).

274) Производные, соответствующие валентности *четыре*, для элементов семейства железа нехарактерны. Наиболее давно известны из них соединения состава $MNiIO_6 \cdot xH_2O$ (где M — Na или K), образующиеся в виде мелких темно-красных кристаллов с металлическим блеском при окислении персульфатом кипящей смеси растворов $NiSO_4$ и периодата щелочного металла. Действием фтора (при нагревании) на смеси соответствующих солей были получены также комплексные фториды четырехвалентных Co и Ni — коричневато-желтый $Cs_2[CoF_6]$ ($M_{эфф} = 3{,}0$) и красные диамагнитные $M_2[NiF_6]$ (где M — Na, K, Rb, Cs и NO). Имеется указание также на возможность получения K_2FeF_6.

275) Кислородные соединения могут быть получены сухим путем и известны главным образом для железа. Например, выдерживание смеси Fe_2O_3 и Na_2O в токе кислорода при 450 °С ведет к образованию черного Na_4FeO_4. Получены также черные соли составов $Э^{III}FeO_3$ и $Э_2^{II}FeO_4$ (где Э — Ba, Sr), Ba_3FeO_5, $PbFeO_3$, Li_2FeO_3 и Ag_2FeO_3. Было показано, что производные типа $Э^{III}FeO_3$ изоморфны титанатам и оценен эффективный радиус Fe^{4+} (~0,62 Å). Водой рассматриваемые соединения более или менее быстро разлагаются с выделением кислорода и восстановлением железа до трехвалентного состояния.

276) Для кобальта отмечалось получение красно-коричневого Ba_2CoO_4 и синевато-черного $CsCo_2O_4$ (с $M_{эфф} = 1{,}1$), для никеля — черных K_2NiO_3 (с $M_{эфф} \approx 2{,}1$) и $BaNiO_3$. По свойствам эти соединения подобны производным четырехвалентного железа.

277) При взаимодействии $Ni(NO_3)_2$ с диметилглиоксимом (H_2Dm) в сильно щелочной среде под действием кислорода воздуха образуется темно-красный раствор. Предполагается, что его окраска обусловлена комплексным анионом $[NiDm_3]^{2-}$, содержащим в своем составе четырехвалентный никель. Ион этот характеризуется значением $M_{эфф} = 1{,}23$ и является сильным окислителем (восстанавливается до $[NiDm_3]^{4-}$).

278) Формально четырехвалентны Fe, Co и Ni в сульфидах общей формулы ES_2 (доп. 203). Однако по существу эти сульфиды являются солями двусернистого водорода (H_2S_2) и элементы семейства железа в них двухвалентны. В природе из рассматриваемых сульфидов встречается только FeS_2. Черный порошок CoS_2 образуется при длительном действии на Co избытка расплавленной серы. Темно-серый NiS_2 может

быть получен прокаливанием смеси $NiCO_3$ с серой и K_2CO_3. Оба эти дисульфида, равно как и FeS_2, при накаливании отщепляют часть серы и переходят в соответствующие сульфиды. Для пирита реакция по схеме $FeS_2 + 21$ *ккал* $\rightleftarrows FeS + S$ заметно обратима в интервале 550—700 °С.

279) Производные *пятивалентного* состояния рассматриваемых элементов известны для железа и кобальта. Черный K_3FeO_4 был получен сплавлением при определенных условиях Fe_2O_3 с окисью калия в атмосфере кислорода. Его магнитный момент 3,7 близок к спиновому значению 3,88, характерному для Fe^{5+} (рис. XIV-21). Взаимодействие этого соединения с водой сопровождается дисмутацией по схеме: $6K_3FeO_4 + 8H_2O = 2Fe(OH)_3 + 4K_2FeO_4 + 10KOH$. Как по способу получения, так и по свойствам сине-черный K_3CoO_4 подобен производному железа.

280) Помимо приведенной в основном тексте реакции, соли железной кислоты могут быть получены сплавлением Fe_2O_3 с Na_2O_2, действием хлора на взвесь $Fe(OH)_3$ в концентрированной щелочи или анодным окислением железа в щелочной среде. Для K_2FeO_4 было найдено $M_{эфф} = 2{,}8$, что согласуется со спиновой характеристикой шестивалентного железа. Саморазложение этой соли в растворе идет по уравнению: $4K_2FeO_4 + 10H_2O = 8KOH + 4Fe(OH)_3 + 3O_2$. При $pH \geqslant 10$ ион FeO_4'' довольно устойчив. Окислительный потенциал системы Fe^{VI}/Fe^{III} в кислой среде составляет, по-видимому, около 2,0 *в*. Отмечалось, что обезвоженный $BaFeO_4$ при хранении устойчив, но его кристаллогидрат постепенно отщепляет часть кислорода и переходит в $BaFeO_3$. При нагревании ферраты легко разлагаются с отщеплением кислорода (термический распад $BaFeO_4$ наступает уже выше 120 °С, а K_2FeO_4 — выше 198 °С). По производным высших валентностей железа имеется обзорная статья *.

281) Электролиз расплавленного $KF \cdot 3HF$ (VII § 1 доп. 28) с никелевым анодом сопровождается, по-видимому, образованием красного NiF_6. Это почти еще не изученное вещество нерастворимо в жидком HF, выше 100 °С (или в вакууме) отщепляет фтор, а водой разлагается на NiF_2, HF и озонированный кислород.

§ 2. Платиновые металлы. Все платиновые металлы относятся к числу мало распространенных элементов. Относительное содержание атомов каждого из них в земной коре оценивается следующими величинами (в %):

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Будучи весьма распылены по различным горным породам, платиновые металлы очень редко образуют скопления. Вследствие этого они стали известны сравнительно поздно.[1–3]

Скопления платиновых металлов содержат их почти исключительно в самородном состоянии как незначительную примесь к другим продуктам выветривания горных пород. Самой платины в подобных россыпях (аналогичных золотым) обычно бывает гораздо больше, чем остальных металлов платиновой группы. Отделение последних от платины и друг от друга представляет значительные трудности, чем отчасти и обусловлена высокая стоимость рассматриваемых элементов.[4, 5]

В свободном состоянии они представляют собой очень тугоплавкие и труднолетучие металлы, по плотности разделяемые иногда на легкие (Ru, Rh, Pd) и тяжелые (Os, Ir, Pt). Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

* Кокаровцева И. Г., Беляев И. Н., Семенякова Л. В., Успехи химии, 1972, № 11, 1978.

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Цвет	серебр.-белый	серебр.-белый	серебр.-белый	синев.-серый	серебр. белый	серовато-белый
Плотность, *г/см*³ . .	12,4	12,4	12,0	22,6	22,4	21,5
Температура плавления, °С	2250	1963	1554	3000	2447	1772
Температура кипения, °С	4100	3670	2900	5000	4500	3800
Электропроводность (Hg = 1)	12	22	9	10	21	10

Палладий, родий и платина хорошо поддаются механической обработке, тогда как Ru, Os и Ir более тверды и хрупки. [6–10]

По отношению к химическим воздействиям элементы платиновой группы чрезвычайно устойчивы. В виде компактных металлов Ru, Rh, Ir нерастворимы не только в обычных кислотах, но и в царской водке. Последняя растворяет платину и осмий, а палладий растворим также в HNO_3. Все платиновые металлы могут быть переведены в растворимое состояние сплавлением со щелочами в присутствии окислителей.

Даже наиболее активные металлоиды при обычных температурах на компактные платиновые металлы не действуют. Более или менее энергичное взаимодействие может быть вызвано нагреванием, причем наблюдаются интересные индивидуальные особенности отдельных элементов: по отношению к фтору и кислороду устойчивее других металлов родий и платина, по отношению к сере — рутений, по отношению к хлору — иридий. Окисление сравнительно легко протекает у осмия, тонкий порошок которого медленно окисляется на воздухе (до OsO_4) даже при обычных условиях. Меньшая химическая устойчивость в очень мелкораздробленном состоянии (в виде «черни») по сравнению с компактным характерна и для других платиновых металлов. [11]

Наибольшее практическое значение имеет сама платина. Из нее вырабатываются лабораторная посуда и отдельные части аппаратуры химических заводов. В электротехнике платина идет для изготовления нагревательной обмотки электрических печей и приборов, служащих для измерения температуры (термометров сопротивления и термопар). Весьма важное применение находит она также в качестве катализатора при различных производственных процессах химической промышленности. [12–17]

Соединения элементов платиновой группы значительного практического применения пока не находят. Они весьма многочисленны и разнообразны по типам, так как у отдельных металлов известны производные, отвечающие самым различным валентным состояниям вплоть до VIII. Однако некоторые валентности малохарактерны. Все элементы платиновой группы отличаются сильно выраженной тенденцией к комплексообразованию. [18–54]

Производные двухвалентных элементов особенно характерны для *палладия* и отчасти *платины*. Последняя образует очень большое число комплексных соединений, но лишь немного простых. Напротив, для палладия двухвалентное состояние является наиболее устойчивым и в том и в другом случае.

Из простых соединений Pd^{2+} наиболее важны его соли, большая часть которых представляет собой легкорастворимые кристаллические вещества, окрашенные в различные оттенки коричневого цвета. Таковы, например, являющиеся обычными продажными препаратами палладия желто-коричневый $Pd(NO_3)_2$ и красно-коричневый $PdCl_2 \cdot 2H_2O$. В рас-

творе $PdCl_2$ уже при обычной температуре легко восстанавливается до металла по реакции

$$PdCl_2 + H_2O + CO = CO_2 + 2HCl + Pd$$

На этом основаио его примеиеиие для открытия окиси углерода в газовых смесях. Как $PdCl_2$, так и другие соли этого элемента в растворах довольно сильио гидролизоваиы.

Комплексные производные двухвалентных палладия и платины миогочисленны и разнообразны по составу. Важнейшими из них являются хлороплатиниты (соли $H_2[PtCl_4]$) и цианоплатиниты (соли $H_2[Pt(CN)_4]$). [55–112]

Соединения трехвалентных элементов наиболее характерны для *родия* и *иридия*. Их гидроокиси — желтая $Rh(OH)_3$ и зеленая $Ir(OH)_3$ — практически нерастворимы в воде. Обе они характеризуются слабо выраженными основными свойствами, а при нагревании легко теряют воду, переходя в черные окислы $Э_2O_3$. Помимо обычных солей, для обоих элементов известно много разнообразных комплексных соединений. [113, 144]

Отвечающие четырехвалентным элементам двуокиси $ЭO_2$ известны для всех платиновых металлов (частично — лишь в форме гидратов). Другие производные этой валентности особенно характерны для самой *платины*. Коричневая $Pt(OH)_4$ растворима и в кислотах, и в сильных щелочах, а при нагревании начинает терять кислород еще до полного обезвоживания. Продуктами ее взаимодействия и с кислотами и со щелочами являются, как правило, не простые соли, а комплексные соединения. Например, с KOH и HCl протекают следующие реакции:

$$2KOH + Pt(OH)_4 = K_2[Pt(OH)_6]$$
$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

Являющаяся обычным продажным препаратом этого элемента свободная хлороплатиновая (иначе — платинохлористоводородная) кислота — $H_2[PtCl_6]$ — может быть получена растворением платины в насыщенной хлором соляной кислоте:

$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

Образованием желтых осадков малорастворимых хлороплатинатов NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ пользуются иногда для открытия перечисленных катионов.

Образование комплексных аммиакатов характерно лишь для платины, причем большинство их отвечает типам $[Pt(NH_3)_6]X_4$ и $[Pt(NH_3)_4X_2]X_2$. Напротив, анионные комплексы общей формулы $M_2[ЭX_6]$ (где X — большей частью тот или иной галоид) известны для всех металлов платиновой группы. Устойчивость их наибольшая у соединений платины. [145–186]

Производные шестивалентных элементов характерны для *осмия* и *рутения*. Оба металла при сплавлении их со щелочами в присутствии окислителей образуют соли соответственно осмиевой или рутениевой кислоты по схеме, например:

$$Э + 3KNO_3 + 2KOH = K_2ЭO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

И осматы (например, фиолетовый $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$), и рутеиаты (например, черный $K_2RuO_4 \cdot H_2O$) в обычных условиях довольно

неустойчивы, однако типичный для них характер изменений различен. Рутенаты легко восстанавливаются до RuO_2, которая является наиболее устойчивым кислородным соединением рутения. Напротив, осматы легко окисляются до OsO_4.[187–200]

Соединения восьмивалентных элементов известны только для *осмия* и *рутения*. Четырехокись осмия является наиболее характерным окислом этого элемента и медленно образуется из мелко раздробленного металла и всех его соединений уже при хранении их на воздухе. Получать ее удобно путем нагревания порошка Os в токе кислорода. Четырехокись рутения может быть получена обработкой раствора K_2RuO_4 избытком хлора:

$$K_2RuO_4 + Cl_2 = 2KCl + RuO_4$$

Обе четырехокиси представляют собой легколетучие кристаллические вещества желтого цвета. В воде они довольно хорошо растворимы, причем растворы не показывают кислой реакции на лакмус.

Хотя сильными окислителями являются обе четырехокиси, однако различие их устойчивости проявляется довольно отчетливо. В то время как OsO_4 кипит при 131 °С без разложения, четырехокись рутения при нагревании выше 100 °С распадается на RuO_2 и кислород. Без соприкосновения с восстановителями OsO_4 при обычных условиях изменениям не подвергается, тогда как RuO_4 может сохраняться только в отсутствие света и влаги. Четырехокись осмия хорошо растворима в спирте, причем восстанавливается им до OsO_2 лишь медленно, а при соприкосновении RuO_4 со спиртом происходит взрыв. В общем, следовательно, RuO_4 значительно менее устойчива, чем OsO_4, и ее окислительные свойства выражены гораздо отчетливее. Пары обеих четырехокисей обладают характерным резким запахом, сильно разъедают слизистые оболочки и весьма ядовиты.[201–208]

При всем многообразии образуемых элемеитами платиновой группы соединений основное для химии их практическое использование связано с каталитическими свойствами самих металлов. Ускоряя разнообразные химические процессы, они иногда особенно способствуют различным реакциям, протекающим при участии газообразного водорода. Наиболее интересен с этой стороны палладий, в присутствии которого водород уже на холоду и в темноте восстанавливает хлор, бром, иод и кислород, переводит SO_2 в H_2S, ClO_3^- в Cl^-, $FeCl_3$ в $FeCl_2$ и т. д. При одновременном наличии кислорода и воды насыщенный водородом палладий способен превращать N_2 в NH_4NO_2, т. е. осуществлять связывание свободного азота в обычных условиях температуры и давления.[209]

Несмотря на многие отдельные различия, платиновые металлы в общем похожи на элементы семейства железа. И те, и другие являются серебристо-белыми или серыми металлами, характеризующимися трудной летучестью, причем их температуры плавления и кипения изменяются довольно закономерно, уменьшаясь при переходе снизу вверх и слева направо (наибольшие они у осмия, наименьшие — у никеля). Для всех элементов триад характерна высокая каталитическая активность. Их ионы проявляют сильно выраженную тенденцию к комплексообразованию. Производящиеся от них соединения в подавляющем большинстве окрашены.

Почти все элементы триад образуют соединения, отвечающие нескольким различным валентным состояниям, причем изменение последних осуществляется сравнительно легко. При переходе в группе снизу вверх и слева направо наиболее типичная для того или иного элемента

валентность в общем, как это видно из приводимого сопоставления, понижается: [210]

Fe	Co	Ni
III, II	II, III	II
Ru	Rh	Pd
IV	III	II, IV
Os	Ir	Pt
VIII	III, IV	IV, II

Между элементами вертикальных столбцов проявляются отдельные черты и более близкого сходства. Например, для всех членов ряда Co, Rh, Ir (в противоположность остальным элементам триад) характерно образование аммиакатов типа $[Э(NH_3)_6]X_3$. Члены ряда Fe, Ru, Os являются особенно активными катализаторами при синтезе аммиака из элементов, а Ni, Pd и Pt — при различных реакциях присоединения водорода к органическим соединениям. Для Fe, Ru и Os кислородные соединения характернее сернистых, тогда как для Ni, Pd, Pt имеет место обратное. В этом, равно как и в некоторых других отношениях, Fe, Ru и Os похожи на Mn, Tc и Re, а Ni, Pd и Pt — на Cu, Ag и Au. По своим химическим свойствам члены триад являются таким образом переходными между примыкающими к ним элементами подгруппы марганца, с одной стороны, и подгруппы меди — с другой.

Дополнения

1) Первые указания на существование платиновых металлов относятся к середине XVIII века. Платина была описана как самостоятельный металл в 1752 г. Из остальных элементов Pd и Rh открыты в 1803 г., Os и Ir — в 1804 г., Ru — в 1844 г. Последний элемент был открыт казанскнм химиком К. К. Клаусом и назван нм рутеннем в честь Россни (по-латыин — Ruthenia). По рутению н родию имеются монографни *.

2) Природный *родий* является «чистым» элементом (^{103}Rh), у *иридия* имеются два изотопа — ^{191}Ir (38,5%) и ^{193}Ir (61,5%), *рутений* слагается из изотопов с массовыми числами 96 (5,5%), 98 (1,9%), 99 (12,7%), 100 (12,6%), 101 (17,0%), 102 (31,6%), 104 (18,7%), *осмий* — 184 (0,02%), 186 (1,6%), 187 (1,6%), 188 (13,3%), 189 (16,1%), 190 (26,4%), 192 (41,0%), *палладий* — 102 (1,0%), 104 (11,0%), 105 (22,1%), 106 (27,2%), 108 (26,8%), 110 (11,9%), *платина* — 190 (0,01%), 192 (0,8%), 194 (32,9%), 195 (33,8%), 196 (25,3%), 198 (7,2%).

3) Строение внешнних электронных оболочек атомов Ru ($4d^75s$) и Os ($5d^66s^2$) отвечает их четырехвалентному состоянию, атомов Rh ($4d^85s$) н Ir ($5d^76s^2$) — трехвалентному. Атом Pd в основном состоянни ($4d^{10}$) иульвалентен, но до двухвалентного состояния возбуждается легко (рис. VI-5). Атом Pt в основном состояинн ($5d^96s$) двухвалеитен. Возбуждение его до четырехвалентного состояння ($5d^86s6p$) требует затраты 86 *ккал/г-атом*. Энергии ионизации платиновых металлов сопоставлены ниже (*эв*):

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
I	7,36	7,46	8,33	8,7	9	9,0
II	16,76	18,07	19,42	17	(16,0)	18,56
III	28,46	31,05	32,92	(24,8)	(26,7)	(28,6)

* Звягинцев О. Е. и др. Химия рутения. М., «Наука», 1965. 300 с.
Федоров И. А. Родий. М., «Наука», 1966. 276 с.

4) В виде крупных самородков платиновые металлы встречаются весьма редко (наибольший из таких самородков весил 9,6 *кг*), а общее их содержание в эксплуатируемых месторождениях обычно не превышает десятых долей грамма на тонну породы. Поэтому первой операцией является отделение руды от песка, глины и т. п., осуществляемое путем отмывки ее водой. Получаемый продукт содержит обычно от 60 до 90% самой платины и лишь сравнительно небольшие примеси других членов ее семейства. По металлургии платиновых металлов (а также Au и Ag) имеется специальная монография *.

5) Ежегодная мировая добыча платины составляет около 25 *т* (без СССР). Значительные количества палладия (и платины) получаются в качестве побочного продукта при переработке никелевых руд. Размеры добычи остальных платиновых металлов гораздо меньше, чем платины и палладия. Их относительная (Au = 1) стоимость на мировом рынке (1966 г.) видна из следующего сопоставления:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1,8	6,2	1,0	7,5	5,3	4,3

С 1828 по 1846 г. в России выпускались платиновые монеты достоинством в 3, 6 и 12 рублей.

6) Рутений и осмий кристаллизуются по типу гексагональной плотной упаковки, а остальные платиновые металлы — по типу куба с центрированными гранями. Некоторые их константы дополнительно к приведенным в основном тексте сопоставлены ниже:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный радиус, Å	1,34	1,34	1,37	1,35	1,35	1,38
Работа выхода электрона, *эв*	4,5	4,8	5,1	4,6	4,6	5,3
Теплота плавления, *ккал/г-атом* . .	6,1	5,2	4,0	7,0	6,3	4,7
Теплота атомизации, *ккал/г-атом*	152	134	90	186	160	135

Для всех шести металлов характерен парамагнетизм, наиболее выраженный у палладия ($\chi = +567$). Чистая платина очень тягуча и в этом отношении приближается к золоту. По мере повышения давления ее электросопротивление снижается, а температура плавления возрастает (до 2070 °С при 100 тыс. *ат*). Растворимость платины в ртути равна 0,09 вес. % (ср. XII § 4 доп. 30). Из соединений этих металлов известны PtHg, Pt_2Hg и Pt_3Hg.

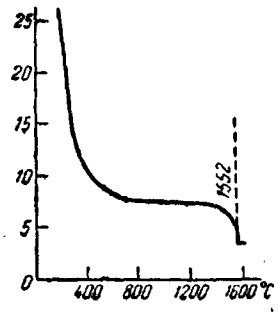


Рис. XIV-46. Растворимость водорода в палладии.

7) Имеющиеся данные о взаимодействии элементов платиновой группы с водородом весьма разноречивы. Обусловлено это прежде всего сильной зависимостью его поглощения от степени дисперсности и предварительной обработки металла. В общем при обычных температурах такое поглощение, как правило, невелико даже у мелкодисперсных металлов и практически отсутствует у компактных (может быть, кроме иридия).

8) Резким исключением является палладий, один объем которого способен поглотить до 1000 объемов водорода (что приблизительно соответствует составу Pd_4H_3). Металл при этом вспучивается, становится хрупким и покрывается трещинками. Изменение растворимости водорода в палладии с температурой показано на рис. XIV-46. Растворенный водород может быть полностью выделен уже путем нагревания металла в вакууме до 100 °С.

Вопрос о состоянии поглощенного палладием водорода не ясен. Изучение системы Pd—H при очень низких температурах показало, что достижение состава Pd_2H сопровождается изменением характера электропроводности от металлической к неметаллической. Вероятно, это обусловлено перестройкой кристаллической решетки.

* Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. М., Металлургиздат, 1958. 366 с.

9) Диффузия водорода сквозь палладиевые стенки находит использование для его очистки от примесей других газов. Было показано, что ее скорость (при давлении водорода 100—700 *мм рт. ст.* и температурах 200—600 °С) не зависит от толщины стенки и не пропорциональна $\sqrt{P}$. Последнее обстоятельство противоречит обычному представлению об атомарном характере растворения водорода в палладии.

10) Растворимость водорода в платине несравненно меньше, чем в палладии (при 400 и 1000 °С она равна соответственно 0,6 и $2 \cdot 10^{-5}$ вес.%). Напротив, кислород платина растворяет лучше палладия; при 450 °С один объем платины может поглотить около 70 объемов кислорода, а один объем палладия — лишь 0,07 объема. Вместе с тем платиновые стенки непроницаемы для кислорода даже при 1400 °С. Мелко раздробленный палладий сорбирует до 1 *моль* этилена на 1 *г-атом* (платина — несколько меньше). Со способностью элементов платиновой группы поглощать газы тесно связана их высокая каталитическая активность.

11) Относительная устойчивость компактных платиновых металлов к нагреванию в токе кислорода может быть охарактеризована следующим рядом: Rh > Pt > Pd > > Ir > Ru > Os. При комнатной температуре на поверхности платины образуется тонкий слой малоустойчивого окисла. Толщина его возрастает до 500 °С, когда он разлагается. Потеря массы металла выше 500 °С приписывается образованию летучей при этих условиях двуокиси — PtO_2.

12) При пользовании в лабораториях платиновой посудой следует иметь в виду, что при высоких температурах платина очень чувствительна к ряду разнообразных химических воздействий. Нагревание платиновой посуды следует проводить в электрических печах (при их отсутствии — на паяльной горелке). Нельзя допускать нагревание восстановительным и тем более коптящим пламенем, так как раскаленная платина растворяет углерод и становится при этом ломкой. В качестве подставок под тигли следует применять только иарцевые или платиновые треугольники.

В платиновой посуде нельзя плавить металлы и все способные их выделять при высоких температурах вещества (так как при этом образуются более или менее легкоплавкие сплавы с платиной), едкие щелочи, перекиси металлов, цианиды, сульфиды, сульфиты, тиосульфаты. Нельзя также плавить в платиновых тиглях смеси, содержащие свободные B, Si, P, As, Sb и их соединении с металлами (бориды, силициды и т. д.). Сплавление фосфатов, арсенатов и антимонатов следует вести только в электрической печи. Для очистки платиновой посуды можно пользоваться кипячением ее с концентрированной HCl или HNO_3, а также сплавлением в ней равных весовых частей H_3BO_3 и KBF_4.

13) Работа наиболее употребительного термометра сопротивления основана на закономерном увеличении электрического сопротивления тонкой платиновой проволоки при ее нагревании. Измеряя это сопротивление, можно, следовательно, определить температуру того пространства, где находится проволока. Область применимости платинового термометра сопротивления лежит в широком интервале от —263 до +1063 °С, а возможная точность его показаний доходит до тысячных долей градуса. Для температур до 630,5 °С он считается основным измерительным прибором.

14) Принцип действия термопар несколько иной. Так как в разных металлах концентрация свободных электронов различна, при тесном соприкосновении всегда происходит переход части электронов с одного из них на другой. Вследствие этого между обоими металлами создается некоторая контактная разность потенциалов. Если цепь замкнута, то совершенно такая же разность потенциалов создается во втором месте соприкосновения, и ток по цепи не идет. Однако это верно лишь до тех пор, пока оба места соприкосновения находятся при одинаковой температуре. Если одно из них нагреть, то разность потенциалов в нагретом месте уже не будет точно такой же, как в холодном, и по цепи пойдет электрический ток. Экспериментально установлено, что его напряжение тем значительнее, чем дальше друг от друга располагаются оба соприкасающихся металла в приводимом ниже ряду (положительно заряжается стоящий левее).

Термоэлектрический ряд металлов

Sb Fe Mo Cd W Cu Zn Au Ag Pb Sn Mg Al Hg Pt Pd Ni Bi

При помощи подобных термоэлементов можно, следовательно, непосредственно осуществлять перевод теплоты в электрическую энергию (однако лишь с малым коэффициентом полезного действия).

Так как даваемое термоэлементом напряжение определенным для каждой пары металлов образом зависит от степени нагрева места соприкосновения (обычно — спая), измеряя это напряжение, можно определить и температуру окружающего горячий спай пространства. Для поддержания постоянства температуры второго спая его помещают в тающий лед. Схема работы термопары показана на рис. XIV-47.

15) Наиболее употребительной термопарой является платино-платинородиевая, контактными металлами в которой служат чистая платина и ее сплав с родием (10 вес.% Rh). Зависимость развиваемой ею электродвижущей силы от температуры горячего спая (t) дается ниже:

t, °C	100	200	300	400	500	600	700	600	900	1000	1100	1200	1300	1400
E, *мв*	0,64	1,42	2,31	3,24	4,21	5,22	6,25	7,32	8,43	9,57	10,74	11,95	13,15	14,37

Эта термопара считается основным измерительным прибором для температур от 630,5 до 1063 °C, но позволяет измерять температуры приблизительно до 1500 °C.

16) Серебристо-белый палладий, помимо использования в промышленности (электротехнической и др.), применяется также для выработки различных предметов роскоши. Небольшая присадка этого металла сильно облегчает изготовление деталей из вольфрама методом порошковой металлургии (VIII § 5 доп. 17). Металлический родий оказывается наиболее пригодным материалом для изготовления сильно нагревающихся при работе зеркал осветительных установок. Хотя и родий, и палладий отражают свет хуже серебра (по отношению к лучу с длиной волны 5500 Å отражательная способность Ag, Rh и Pd равна соответственно 94, 78 и 65%), однако оба эти металла имеют перед серебром то важное преимущество, что не темнеют от действия сероводорода.

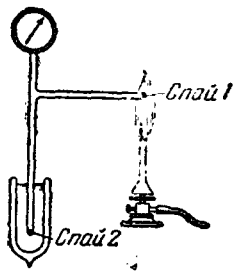


Рис. XIV-47. Схема работы термопары.

17) Примесь иридия к платине сильно увеличивает ее твердость и химическую устойчивость. Из сплава 90% Pt и 10% Ir был сделан хранящийся в Париже старый международный образец метра. Сплав платины с родием служит для изготовления термопар и сеток, применяемых в качестве катализатора при получении HNO_3 из аммиака (IX § 3 доп. 38). Сплавы иридия с осмием отличаются исключительной твердостью и идут для выделки осей наиболее ответственных часовых механизмов. Сплавы платины с 7—20 вес.% хрома ферромагнитны, причем их точки Кюри в этом интервале изменяются от 50 до 900 °C. Обладающий хорошей пластичностью сплав 75 вес.% Ag с 20 — Pd и 5 — Mn (т. пл. 1120 °C) пригоден для крепления обшивки лопаток газовых турбин.

18) Как правило, комплексные соединения платиновых металлов при четном числе электронов диамагнитны, а при нечетном содержат лишь один непарный электрон. В этом отношении они довольно резко отличаются от элементов семейства железа, многие соединения которых имеют значительные эффективные магнитные моменты.

19) Производные платиновых металлов и некоторых металлоидов относятся к веществам с неясными валентными соотношениями. Так, для фосфидов характерны составы типов $ЭP_3$, (Rh, Pd, Ir), $ЭP_2$ (Ru, Rh, Pd, Os, Pt), ЭР (Ru), $Э_2P$ (Ru, Rh, Ir), $Э_3P$ (Pd, Pt), для силицидов — $ЭSi_2$(Os), $Э_2Si_3$ (Ru, Rh, Os, Ir), ЭSi (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), $Э_3Si_2$ (Ru, Rh, Ir), $Э_2Si$ (Pd, Pt), для боридов — $ЭB_6$ (Ru, Os), $ЭB_2$ (Ru, Rh, Os, Ir), $Э_2B_3$ (Ru), ЭВ (Ru, Rh, Os, Ir, Pt), $Э_3B_2$ (Pd, Ir, Pt), $Э_2B$ (Ru, Rh). Из карбидов получены OsC и RuC. Отмечалось, что последнее соединение

является самым твердым из всех карбидов металлов. Нитриды для платиновых металлов не характерны.

20) На литературных данных по соединениям платиновых металлов особенно наглядно выявляется взаимное переплетение понятий валентности и значности (VII § 5 доп. 2). Например, если для $RhCl_3$ оба понятия совпадают, то $Rh(NO)_2Cl$ может трактоваться различно. С позиций валентности содержащий один непарный электрон радикал NO принципиально не отличается от атома хлора, и поэтому в $Rh(NO)_2Cl$ родий тоже трехвалентен. Вместе с тем, исходя из частоты валентных колебаний NO (1721 $см^{-1}$), этому радикалу обычно приписывается положительная поляризация, а родию — значность —1.

Очевидно, что при систематике экспериментального материала нужно базироваться на какой-то определенной основе. По-видимому, разумно исходить из того, что имеющие непарный электрон атомы или радикалы (Cl, H, NO и др.) валентность связанного с ними платинового металла изменяют, а присоединяемые им донорно-акцепторно (Cl^-, NH_3, CO и др.) не изменяют. Поэтому за основу систематики в дальнейшем принимается определяемое таким путем валентное состояние платинового металла, а приписываемая ему по тем или иным соображениям значность рассматривается как одна из более или менее условных характеристик молекулы (ср. IX § 5 доп. 21).

Конечно, такая систематика тоже не безупречна, прежде всего потому, что не всегда можно четко разграничить образование донорно-акцепторных и истинных валентных связей даже для мономеров. Еще сложнее обстоит дело с полимерами, у которых между атомами металлов возможно образование валентных связей и непосредственно, и через присоединенные частицы (например, CO). Однако для введения соответствующих уточнений необходимо точное знание электронного строения рассматриваемых молекул. Так как в большинстве случаев этого еще нет, приходится пока довольствоваться намеченной выше более или менее формальной основой.

21) Производным *нульвалентного* палладия является комплексный цианид состава $K_4[Pd(CN)_4]$. Он может быть получен действием металлического калия на раствор $K_2[Pd(CN)_4]$ в жидком аммиаке и представляет собой желтоватое кристаллическое вещество, весьма похожее по свойствам на аналогичное производное никеля (§ 1 доп. 155). Для платины аналогичным путем был получен комплекс $K_2[Pt(CN)_2]$, устойчивый лишь ниже —20 °C. Значительно устойчивее производящийся от него красный $[P(C_6H_5)_4]_2[Pt(CN)_2]$.

22) Изонитрильные комплексы нульвалентного палладия — $Pd(CNR)_2$ (где $R = C_6H_5$ и др.) — представляют собой черно-коричневые твердые вещества (т. пл. >150 °C с разл.), вероятно, имеющие полимерную структуру. Они диамагнитны и нерастворимы в обычных растворителях, пиридином разлагаются до металла, а с избытком изонитрила образуют желтые кристаллы состава $Pd(CNR)_3$ или $Pd(CNR)_4$. Как и у никеля (§ 1 доп. 150), молекулярным кислородом они переводятся в производные состава $(O_2)Pd(CNR)_2$. Для других нульвалентных платиновых металлов изонитрильные комплексы неизвестны.

23) Аммиакаты нульвалентных платиновых металлов известны для Os, Ir и Pt. Они осаждаются при взаимодействии аммиакатов Os^{III}, Ir^{III} или Pt^{II} с металлическим калием в кипящем жидком аммиаке. Коричневый $Os(NH_3)_6$ устойчив приблизительно до 25 °C, бледно-желтый $Pt(NH_3)_4$ начинает разлагаться уже выше 0 °C, а тоже бледно-желтый $Ir(NH_3)_5$ — лишь выше 90 °C. Последнее соединение диамагнитно, что говорит в пользу димерности его структуры (со связью Ir—Ir). Продуктами термического разложения во всех случаях являются NH_3 и мелкораздробленный металл.

24) Из аналогичных производных других аминов описано неустойчивое в обычных условиях этилендиаминовое соединение платины — $PtEn_2$. Это розовое твердое вещество было получено восстановлением $PtEn_2I_2$ избытком металлического калия в жидком аммиаке при —78 °C.

25) Фосфиновые комплексы платиновых металлов производятся чаще всего от PF_3 или $P(C_6H_5)_3$. Так, взаимодействием при 100 °C под высоким давлением PF_3 (100 или 300 *ат*) были получены диамагнитные тетраэдрические $Pt(PF_3)_4$ (т. пл. —15,

т. кип. 86 °С) и $Pd(PF_3)_4$ (т. пл. —41 °С). Эти бесцветные гидрофобные жидкости разлагаются на PF_3 и металл соответственно при +90 или —20 °С. Известны также бесцветные кристаллические $Ru(PF_3)_5$ (т. пл. 30 °С), $Os(PF_3)_5$ и оранжево-красный $[Rh(PF_3)_4]_2$ (т. пл. 93 °С). Последнее соединение содержит, вероятно, валентную связь Rh—Rh, т. е. является производным нульвалентного элемента лишь формально.

Для Pt и Pd получен ряд соединений общего типа $Э(PR_3)_4$, где $R = C_6H_5$ или различные его производные. Они представляют собой твердые вещества, хорошо растворимые в бензоле, но нерастворимые в спирте. Желтые $Э[P(C_6H_5)_3]_4$ разлагаются при 118 (Pt) или 100 °С (Pd), а бесцветные $Э[P(OC_6H_5)_3]_4$ — соответственно при 145 или 125 °С. Для обоих элементов известны и бесцветные $Э[As(C_6H_5)_3]_4$, а для родия описан светло-зеленый $Rh[P(C_6H_5)_3]_4$. Так как он диамагнитен, вероятна его димерность (с валентной связью Rh—Rh). Для платины получено также соединение состава $Pt[P(C_6H_5)_3]_3$. В его молекуле осуществляется плоская тригональная координация платины с $d(PtP) = 2{,}26$ Å. Одна из групп $P(C_6H_5)_3$ может быть замещена на CS_2 или COS.

26) Интересными производными нульвалентной платины являются комплексы состава PtL_2, где $L = R_2PCH_2CH_2PR_2$. При $R = C_6H_5$ они представляют собой золотисто-желтые пластинчатые кристаллы (т. пл. 255 °С), лишь очень медленно окисляющиеся на воздухе. Напротив, бесцветный комплекс с $R—CH_3$ очень чувствителен к воздуху.

27) Известны и твердые при обычных условиях ацетиленидные производные нульвалентной платины. Для диамагнитных и нерастворимых в большинстве органических растворителей солеобразных соединений состава $K_2[Pt(C{\equiv}CR)_2]$ (где $R = H$, CH_3, C_2H_5) вероятна полимерная структура. Был получен и ряд смешанных комплексов общего типа $[Pt(PR_3)_2Ац]$, где $R = C_6H_5$, а $Ац = C_6H_5C{\equiv}CH$ или другие монозамещенные ацетилена.

28) Наиболее полно нульвалентные платиновые металлы представлены в карбонильных соединениях.

Бесцветный $Ru(CO)_5$ (т. пл. —22 °С, давление пара 50 *мм рт. ст.* при 18 °С) может быть получен нагреванием до 170 °С смеси RuI_3 с порошком меди или серебра (для связывания галоида) в токе окиси углерода. Уже выше —15 °С он постепенно (быстрее на свету) переходит в $Ru_3(CO)_{12}$. Практически мгновенно такой переход осуществляется при 50 °С. Оранжевые кристаллы $Ru_3(CO)_{12}$ (т. пл. 155 °С) по отношению к свету устойчивы. В токе индифферентного газа (например, сухой CO_2) они могут быть возогнаны. Оба карбонила рутения нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Нагреванием бензольного раствора $Ru_3(CO)_{12}$ может быть получен красный кристаллический $Ru_6(CO)_{16}$. Описаны и смешанные карбонильные производные типа $Ru(CO)_3[Э(C_6H_5)_3]_2$, где Э — P или As.

29) Получение бесцветного $Os(CO)_5$ (т. пл. —15 °С, давление пара 4,5 *мм рт. ст.* при 20 °С) лучше всего проводить нагреванием OsO_4 под давлением окиси углерода (оптимальные условия 300 *ат* и 300 °С). При обычных условиях он медленно переходит в $Os_3(CO)_{12}$. Это желтое кристаллическое вещество (т. пл. 224 °С) настолько устойчиво, что может быть очищено возгонкой при 170 °С. Оно растворимо в органических растворителях, но вода и кислоты (даже концентрированная HNO_3) на него не действуют. В молекуле $Os_3(CO)_{12}$ атомы осмия образуют равносторонний треугольник [$d(OsOs) = 2{,}88$ Å], причем каждый из них связан также с 4 молекулами CO. По-видимому, такова же структура аналогичного производного рутения. Для силовых констант связей даются значения $k(OsOs) = 0{,}9$ и $k(RuRu) = 0{,}8$. Известен и неустойчивый при обычных условиях оранжево-желтый $Os_2(CO)_9$. Получено также смешанное карбонильно-фосфиновое производное нульвалентного осмия состава $Os(CO)_5[P(C_6H_5)_3]_2$.

30) Оранжевый $Rh_2(CO)_8$ (т. пл. 76 °С с разл.) может быть получен нагреванием $RhГ_3$ под большим давлением окиси углерода (как и в других случаях, по ряду Cl—Br—I образование карбонила облегчается). Он медленно разлагается на воздухе, а вода разлагает его тотчас же. Более устойчивы красный $Rh_4(CO)_{12}$ и черный $Rh_6(CO)_{16}$. Оба они представляют собой твердые вещества, не разлагаемые водой и

малорастворимые в органическнх растворителях. Интересно строение последнего из этнх соединений: в его молекуле атомы родия образуют правильный октаэдр [d(RhRh) = 2,78 Å], причем к каждому нз них присоединено по две молекулы окиси углерода, а остальные 4 молекулы CO располагаются тетраэдрически против середин граней октаэдра ($\angle$RhCRh = 80°). Их атомы углерода оказываются, таким образом, одновременно координированными тремя атомами родия. Из смешанных карбоинильно-фосфиновых производных описан желтый $Rh_2(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_4$, молекула которого содержит, по-видимому, две мостиковые CO-группы между атомами родия.

31) Кристаллические карбонилы иридия — зеленовато-желтый $Ir_2(CO)_8$ и желтый $Ir_4(CO)_{12}$ — образуются при нагревании галидов $IrГ_3$ с порошком меди под высоким давлением CO. Первый из них более летуч (в токе окиси углерода возгоняется при 160 °C) и лучше растворяется в органических растворителях, на чем и основаны методы их разделения. В воде оба карбонила нерастворимы. На более устойчивый $Ir_4(CO)_{12}$ не действуют ни разбавленные щелочи, ни кислоты (даже концентрированная HNO_3). Известен и красный $Ir_6(CO)_{16}$.

32) Полимерный карбонил нульвалентной платины — $[Pt(CO)_2]_n$ — был получен действием окиси углерода на разбавленный спиртовой раствор $Na_2[PtCl_4]$. Он представляет собой неустойчивые на воздухе коричневые кристаллы. Для силовой константы связи Pt—C в карбонильных производных дается значение $k = 3{,}9$. Под высоким давлением CO возможно, по-видимому, существование и устойчивого лишь ниже —20 °C жидкого тетракарбонила — $Pt(CO)_4$.

33) Для палладия известно смешанное карбонильно-дипиридильное производное состава $[Pd(CO)_2Dipy_2]\cdot 4H_2O$, представляющее собой красные кристаллы. Так как строение его, вероятно, соответствует схеме [Dipy Pd(CO)$_2$Pd Dipy] с мостиковыми карбонильными группами, нульвалентность палладия в этом соединении имеет лишь формальный характер.

34) Карбонильными производными являются и многие соединения *одновалентных* платиновых металлов. Тетракарбонилов известно немного. Действием окиси углерода (200 °C, 350 *ат*) на $OsBr_4$ был получен желтый $[Os(CO)_4Br]_2$, заметно возгоняющийся в токе CO при 100 °C и растворимый в органических растворителях. Известен и аналогичный оранжевый иодид. Строение обоих соединений отвечает, вероятно, формуле $[(CO)_4OsГГOs(CO)_4]$ с галоидными мостиками между атомами осмия. Возможно, что аналогичное строение (с водородными мостиками) имеет и жидкий при обычных условиях карбонилгидрид $[HOs(CO)_4]_2$. Для рутения сообщалось о получении тетрамера $[HRu(CO)_3]_4$ (по-видимому, в двух изомерных формах) и $H_2Ru_4(CO)_{13}$.

35) Бледно-желтый $HRh(CO)_4$ (т. пл. —10 °C) может быть получен (при 200 °C, 250 *ат*) по схеме $2Rh + H_2 + 8CO = 2HRh(CO)_4$. Он малоустойчив и начинает разлагаться [на H_2 и $Rh_2(CO)_8$] уже выше температуры плавления. Известен, но почти не изучен, еще менее устойчивый $HIr(CO)_4$. Основным продуктом его легко протекающего разложения является $Ir_4(CO)_{12}$.

36) Трикарбонилы представлены коричневыми производными иридия состава $Ir(CO)_3Г$, которые могут быть получены нагреванием $IrГ_3$ до 150 °C в токе влажной окиси углерода (легкость образования изменяется по ряду Cl > Br > I). Вещества эти, вероятно, полимерны. В токе CO они выше 100 °C способны возгоняться, а водой более или менее быстро разлагаются с осаждением металла. Для осмия известно трикарбонильное производное состава $Os(CO)_3L_2$, где L — $P(C_6H_5)_3$.

37) Дикарбонилы характерны главным образом для родия. Простейшими их представителями являются соединения состава $Rh(CO)_2Г$, которые могут быть получены нагреванием галидов $RhГ_3$ в атмосфере влажной окиси углерода (по ряду Cl—Br—I образование затрудняется). Они представляют собой плавящиеся около 120 °C летучие твердые вещества различных оттенков красного цвета, малорастворимые в воде (и медленно разлагающиеся ею), но хорошо растворимые в органических растворителях. Для лучше других изученного хлорида криоскопическим определением в бензоле был найден молекулярный вес, соответствующий димеру, строение которого отвечает, вероятно, формуле $[(CO)_2RhClClRh(CO)_2]$ с хлорными мостиками между

атомами родия. И для родия, и для иридия известны производные катионов $[Э(CO)_2L_3]^+$, где $L = P(C_6H_5)_3$ или $Sb(C_6H_5)_3$.

38) Присоединяя молекулы амина, $[Rh(CO)_2Cl]_2$ образует гигроскопичные мономеры типа $Rh(CO)_2LCl$ (где $L = NH_3$, Py и др.). Для пиридина был описан также парамагнитный ($\chi = +314$) желтый димер $[Rh(CO)_2Py_2Cl]_2$, а для $L = Sb(C_6H_5)_3$ — диамагнитный мономер состава $L_3Rh(CO)_2Cl$.

39) Другой — солеобразный — характер имеют мономерные диамагнитные продукты присоединении типа $M[Rh(CO)_2Г_2]$, примером которых может служить желтый $[N(CH_3)_4][Rh(CO)_2Cl_2]$. Анионы $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$, по-видимому, плоски и обладают цис-строением. Молекулярным кислородом их окись углерода легко окисляется до CO_2. Производящиеся от них соли объемистых катионов устойчивы в кристаллическом состоянии и растворах HCl, но медленно разлагаются в нейтральных средах. Известны и некоторые производные аналогичных анионов $[Ir(CO)_2Г_2]^-$.

40) Атомы хлора в $[Rh(CO)_2Cl]_2$ могут быть без нарушения димерности структуры замещены на некоторые сложные анионы (NO_3^-, SCN^-, SO_4^{2-} и др.). Взаимодействие этого карбонила с NaC_5H_5 ведет к образованию диамагнитного оранжевого $C_5H_5Rh(CO)_2$ (т. пл. —11 °С), из раствора которого в петролейном эфире медленно выделяются темно-красные кристаллы $[C_5H_5Rh(CO)_2]_2$, при нагревании до 123 °С разлагающиеся с частичным переходом в мономер. Известен и тример состава $[C_5H_5Rh(CO)]_3$, в молекуле которого карбонильные группы связывают друг с другом расположенные по углам треугольника атомы родия (с присоединенными к ним анионами C_5H_5).

41) Производным приведенного выше мономера может считаться $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$, в котором молекулы этилена координированы около атома родия своими двойными связями. Еще более богатый этиленом комплекс был получен для иридия. Имеющий строение тригональной бипирамиды $IrCl(C_2H_4)_4$ в атмосфере этилена устойчив до 30 °С и лишь выше этой температуры разлагается с образованием $[IrCl(C_2H_4)_2]_2$. Отмечалось, что прочность связи с этиленом у Ir^I выше, чем у Rh^I.

42) Исходя из $Ir(CO)_3Cl$ и NaC_5H_5, был получен жидкий при обычных условиях и неустойчивый на воздухе желтый $C_5H_5Ir(CO)_2$. В отличие от него оранжево-красный $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ (т. пл. 185 °С) и желтый $[C_5H_5Os(CO)_2]_2$ (т. пл. 197 °С) на воздухе устойчивы. Все три циклопентадиенильные производные нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Для иридия известны также соединения типов $Ir(CO)_2LГ$ (где L — органический амин) и $Ir(CO)_2L_2Г$ [где $L = P(C_6H_5)_3$ или $As(C_6H_5)_3$]. Последние легко отщепляют одну молекулу CO.

43) Монокарбонилы характерны для родия и иридия. Из производных других платиновых металлов описан получаемый взаимодействием $RuBr_3$ с CO (350 *ат*, 150 °С) бесцветный $Ru(CO)Br_2$, при нагревании до 200 °С диспропорционирующий на Ru и $Ru(CO)_2Br_2$. Для палладия известна соль состава $NH_4[Pd(CO)Cl_2]$, результаты изучения которой говорят в пользу димерной ее формулы. Интересным производным этого элемента является красно-фиолетовый полимер состава $[Pd(CO)Cl]_x$. Он нерастворим в обычных растворителях, диамагнитен, нелетуч и термически устойчив до 250 °С.

44) Карбонилгалиды состава $Rh(CO)Г$ не получены, но некоторые соли производящихся от них анионов $[Rh_2(CO)_2Г_4]^{2-}$ были выделены. Наиболее типичны для родия соединения состава $Rh(CO)L_2Cl$, где $L = ЭR_3$ (с Э — P, As, Sb, а R — C_6H_5 и др.), образующиеся при взаимодействии $[Rh(CO)_2Cl]_2$ с избытком L в бензольном растворе. Производные P и As имеют желтую, а Sb — красную окраску. Они диамагнитны, мономерны, еще не разлагаются при 150 °С, растворимы в органических растворителях, устойчивы к действию кипящих разбавленных растворов кислот и щелочей. С трифенилдамином подобные соединения не образуются (вероятно, потому, что объемистыми фенильными группами атом азота полностью экранирован).

45) Аналогичное желтое производное иридия — $Ir(CO)L_2Cl$ [где $L = P(C_6H_5)_3$] может быть получено продолжительной обработкой $IrCl_3$ трифенилфосфином в спиртовой среде. Оно интересно прежде всего своей способностью присоединять молекулы Cl_2, HCl или H_2 с образованием соответствующих комплексов типа $Э_2Ir(CO)L_2Cl$. Так

как все три процесса протекают сходно, водород выступает здесь, по-видимому, в необычной для него роли окислителя.

46) Еще более интересна способность бензольного раствора рассматриваемого карбонила поглощать молекулярный кислород с образованием красного $O_2Ir(CO)L_2Cl$. При уменьшении давления кислород отщепляется, т. е. реакция его присоединения обратима. Следовательно, $Ir(CO)L_2Cl$ может служить переносчиком кислорода и в этом отношении напоминает гемоглобин (X § 3 доп. 18).

Испарение бензола в атмосфере кислорода сопровождается выделением кристаллов $O_2Ir(CO)L_2Cl$, постепенно разлагающихся на свету. Для молекулы этого кислородного комплекса установлено строение пентагональной бипирамиды с CO, Cl и O_2 в основании и $P(C_6H_5)_3$ в вершинах [$d(IrP) = 2{,}37$ Å]. Оба атома кислорода находятся на равных расстояниях ($d = 2{,}06$ Å) от Ir при $d(OO) = 1{,}30$ Å. Последнее значение показывает, что молекула O_2 присоединена не в форме перекисной группы [для которой $d(OO) \approx 1{,}5$ Å], а как-то иначе. По-видимому, осуществляется слабая связь за счет одноэлектронной донорной функции атома иридия при структуре кислорода, соответствующей иону O_2^- (XIII § 1 доп. 48). Весьма вероятно, что подобным же образом молекула O_2 присоединяется к атому железа в гемоглобине. Интересно, что аналогичный по составу комплексный иодид имеет $d(OO) = 1{,}47$ Å и присоединяет кислород необратимо.

47) Взаимодействием спиртовых растворов $Э(CO)L_2Cl$ [где $L = P(C_6H_5)_3$] с избытком гидразина были синтезированы комплексы родия и иридия типа $Э(CO)L_3H$. Лучше изученное соединение родия имеет строение тригональной бипирамиды с основанием из трех молекул трифенилфосфина [$d(RhP) = 2{,}33$ Å]. Вершины занимают карбонильная группа [$d(RhC) = 1{,}83$ Å] и водород [$d(RhH) = 1{,}60$ Å]. Атом родия смещен относительно плоскости основания на 0,36 Å в сторону CO.

48) Некарбонильные производные формально одновалентных платиновых металлов характерны для родия и иридия. Бесцветный диамагнитный $HRh(PF_3)_4$ (т. пл. —40, т. кип. 90 °C с разл.) был получен выдерживанием при 170 °C $RhCl_3$ с порошком меди под давлением H_2 и PF_3 (90 *атм*). В его молекуле четыре атома фосфора образуют тетраэдр вокруг атома Rh (положение водорода не установлено). Это малоустойчивое (медленно разлагается уже выше 20 °C) и обладающее удушливым запахом вещество хорошо растворимо в органических растворителях и мало — в воде, но его водный раствор является сильной одноосновной кислотой, для которой известны малорастворимые (в водно-ацетоновой среде) соли некоторых объемистых катионов. Взаимодействием гидрида с амальгамой калия был получен бесцветный и устойчивый на воздухе $K[Rh(PF_3)_4]$.

49) Аналогичная соль известна и для иридия. Окисление ее эфирного раствора иодом (при —80 °C) ведет к образованию $Ir(PF_3)_4I$, который был выделен в виде устойчивых до 25 °C желтых кристаллов. Сообщалось также о получении ртутных солей состава $Hg[Э(PF_3)_4]_2$, где Э — Rh, Ir.

50) Красные кристаллические (т. разл. ~120 °C) комплексы типа $RhL_3Г$ (где $L = P(C_6H_5)_3$, а Г — Cl, Br, I) могут быть получены взаимодействием галидов $RhГ_3$ с избытком $P(C_6H_5)_3$ в спиртовой среде. В бензольном растворе они диссоциируют по схеме $RhL_3Г \rightleftarrows RhL_2Г + L$, а растворенный в CH_2Cl_2 (т. пл. —97, т. кип. 40 °C) RhL_3Cl способен замещать одну группу $P(C_6H_5)_3$ на молекулу кислорода с образованием коричневого O_2RhL_2Cl, под действием CO переходящего в $Rh(CO)L_2Cl$ (ср. X § 3 доп. 20). Примером соединений иридия может служить оранжевый IrL_3Cl, в квадратной структуре которого один из групп $P(C_6H_5)_3$ легко замещается на другой лиганд. Отмечалось также существование $Rh[P(C_6H_5)_3]_3NO$ и производных катиона $[RhL_2]^+$, где $L = C_6(CH_3)_6$.

51) Нагревание комплексов $RhL_3Г$ в вакууме сопровождается отщеплением одной молекулы $P(C_6H_5)_3$. Образующиеся красные соединения $RhL_2Г$ разлагаются лишь около 250 °C. Раствор RhL_2Cl в тетрагидрофуране способен поглощать CO или H_2 с образованием соответственно $Rh(CO)L_2Cl$ или $Rh(H_2)L_2Cl$. Последний под понижением давлением теряет водород, переходя обратно в RhL_2Cl. Известен и подобный же продукт

присоединения молекулярного азота — $Rh(N_2)L_2Cl$. Он представляет собой светло-желтый порошок, в атмосфере азота довольно устойчивый. С помощью инфракрасной спектроскопии было показано, что молекулярная структура азота в этом комплексе существенно не нарушена. То же самое относится к аналогичному по составу комплексу иридия.

52) Исходя из $Rh(CO)L_2Cl$ и изонитрилов RNC (где $R = C_6H_5$ и др.) были получены многочисленные изонитрильные производные одновалентного родия общего типа $[Rh(CNR)_4]X$, где $X = I^-$, ClO_4^-, PF_6^-. Примерами могут служить желтый $[Rh(CNC_6H_5)_4]ClO_4$ (т. пл. 180° С с разл.) и фиолетовый $[Rh(CNC_6H_4Cl)_4]Cl$ (т. пл. 137° С). Известны также смешанные производные типов $[RhL_2(CNR)_2]X$, где $L = P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ или $Sb(C_6H_5)_3$, а $X = I^-$, ClO_4^-. Интересным производным родия является очень летучий красный $Rh(NO)(PF_3)_3$ (т. пл. —87 °С).

53) Диамагнитный ($\chi = -0{,}53$) красно-фиолетовый $[Rh(Dipy)]_2ClO_4 \cdot 3H_2O$ вероятно димерен. Интересно, что для аналогичного по составу нитрата было найдено значение $M_{эфф} = 1{,}83$, что соответствует одному непарному электрону, т. е. мономерной структуре комплекса. Из других аминов описан ярко-желтый $[Os(NH_3)_6]Br$, полученный восстановлением $[Os(NH_3)_6]Br_3$ металлическим калием в жидком аммиаке. Известен и бледно-желтый $[Ru(NH_3)_5N_2O]BF_4$.

54) Простейшие производные состава ЭСl известны для родия, иридия и платины. Область их устойчивости весьма невелика и под давлением хлора в 1 *атм* лежит для RhCl между 958 и 964 °С, для IrCl — между 773 и 798 °С, а для PtCl — между 581 и 583 °С. Сравнительно более устойчивый IrCl представляет собой медно-красные кристаллы, нерастворимые в воде, щелочах и кислотах. Длительным нагреванием OsI_3 с 55%-ной HI и спиртом в атмосфере CO_2 был получен серый OsI. Так как он лишь слабо парамагнитен ($M_{эфф} = 0{,}5$), вероятно наличие взаимодействия Os—Os.

55) Соответствующие переходу по схеме $Э^{+2} + 2e = Э$ нормальные потенциалы Pd и Pt равны +0,99 и 1,2 *в* (в кислой среде) или +0,07 и +0,15 *в* (в щелочной среде). При комплексообразовании они смещаются в отрицательную сторону. Для ионных радиусов Pd^{2+} и Pt^{2+} даются значения соответственно 0,88 и 0,93Å.

56) Окислы и гидроокись *двухвалентных* платиновых металлов более или менее характерны только для платины и палладия. Черные PdO и PtO образуются при нагревании мелко раздробленных металлов в атмосфере кислорода (для платины необходимо повышение давления, причем наиболее богатый кислородом продукт приблизительно отвечает составу Pt_3O_4). Более сильное накаливание ведет к распаду обоих окислов на элементы, причем давление кислорода над PdO (теплота образования 22 *ккал/моль*) достигает одной атмосферы лишь при 875 °С, а над PtO — около 450 °С. Водородом оба окисла легко восстанавливаются до металла.

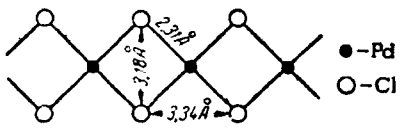


Рис. XIV-48. Цепеобразная группировка в кристалле $PdCl_2$.

57) Отвечающие этим окислам гидраты $Э(OH)_2$ (точнее, $ЭО \cdot nH_2O$) могут быть получены осаждением щелочами растворов солей Pd^{2+} и Pt^{2+}. Обе гидроокиси по существу амфотерны, причем основной характер относительно сильнее выражен у $Pd(OH)_2$, а кислотный — у $Pt(OH)_2$. Черный осадок $Pt(OH)_2$ во влажном состоянии является сильным восстановителем и легко окисляется на воздухе. В разбавленных кислотах он почти нерастворим. Коричневый $Pd(OH)_2$ тотчас после осаждения хорошо растворяется в кислотах и сильных щелочах. По мере обезвоживания (уже при нагревании на водяной бане) он чернеет и становится все менее растворимым. По отношению к другим веществам $Pd(OH)_2$ функционирует как слабый окислитель.

58) Для теплот образования галидов $PdГ_2$ из элементов даются значения 112 (F), 43 (Cl), 25 (Br), 14 (I) *ккал/моль*. Красный безводный $PdCl_2$ (т. пл. 680 °С) образуется при нагревании металла в атмосфере хлора до 300 °С. Его кристаллическая структура характеризуется наличием показанных на рис. XIV-48 плоских цепеобразных

группировок и относится к типу слоистых решеток (XIII § 3 доп. 30). Темно-коричневый $PdBr_2$ имеет подобную же цепеобразную структуру [d(PdPd) = 3,29 Å], но два противоположных по диагонали атома брома ближе к Pd (d = 2,43 Å), чем два других (d = 2,57 Å), что указывает на намечающуюся тенденцию к образованию изолированных молекул $PdBr_2$. Напротив, бледно-фиолетовый PdF_2 кристаллизуется в характерной для ионных соединений решетке типа рутила [d(PdF) = 2,15 Å]. При взаимодействии ионов $Pd^{\cdot\cdot}$ и I' образуется черный осадок PdI_2, практически нерастворимый в воде (но переходящий в раствор при наличии достаточного избытка I'). Этой чувствительной реакцией часто пользуются для открытия палладия. Для констант диссоциации ионов PdI' даются значения $1\cdot10^{-5}$ (Cl), $2\cdot10^{-7}$ (Br), $1\cdot10^{-10}$ (I).

59) К галидам примыкают диамагнитный темно-коричневый $Pd(NO)Cl$, осаждающийся при взбалтывании с NO разбавленного раствора $PdCl_2$ (в отсутствие кислорода), и очень взрывчатый в сухом состоянии $Pd(N_3)_2$, красно-коричневые кристаллы которого могут быть получены взаимодействием растворов $Pd(ClO_4)_2$ и NaN_3.

60) Из галидов двухвалентной платины фторид не получен (хотя для теплоты его образования из элементов дается значение 82 *ккал/моль*). Теплоты образования других галидов $PtГ_2$ меньше, чем у соответствующих соединений палладия, и составляют 28 (Cl), 19 (Br), 4 (I) *ккал/моль*. Их термический распад (до металла) осуществляется при следующих температурах: 556 (Cl), 460 (Br), 370 (I) °C. Красновато-черные кристаллы двухлористой платины слагаются из отдельных групп Pt_6Cl_{12}, в которых атомы платины расположены по углам октаэдра [d(PtPt) = 3,32 ÷ 3,40 Å], а атомы хлора — над его ребрами [d(PtCl) = 2,34 ÷ 2,39 Å]. Как и у палладий-дихлорида, каждый атом хлора связан одновременно с двумя атомами металла. Платина-дихлорид нерастворим в воде, но растворяется в HCl с образованием темно-красной $H_2[PtCl_4]$. Перманганатом в кислой среде двухвалентная платина количественно окисляется до четырехвалентной.

61) Отдельные галиды $ЭГ_2$ известны и для других платиновых металлов. Двухвалентный осмий наиболее устойчив в виде малорастворимого черного OsI_2. Нагреванием $OsCl_3$ в вакууме до 500 °C может быть получен нерастворимый в воде темно-коричневый $OsCl_2$. Аналогичное соединение рутения образуется при восстановлении цинком раствора $RuCl_3$, но в свободном состоянии оно не выделено. Однако некоторые отвечающие ему комплексы известны.

Производные двухвалентного родия могут быть получены исходя из $Rh(OH)_2$, которая образуется при действии станнита на $Rh(OH)_3$ в сильнощелочной среде. Темно-красные галогениды $RhГ_2$ быстро окисляются на воздухе. Более устойчивы некоторые комплексные производные двухвалентного родия. Нерастворимый в воде, кислотах и щелочах коричневый $IrCl_2$ образуется в узком интервале 763—773 °C при взаимодействии иридиевой черни с хлором (под атмосферным давлением) или при термическом распаде $IrCl_3$.

62) Двухвалентное состояние осмия и рутения сильно стабилизируется комплексообразованием с окисью углерода. Для осмия характерны кристаллы состава $Os(CO)_nГ_2$, где n = 2, 3, 4. По мере увеличения n и по ряду Cl—Br—I возрастает летучесть карбонилов, а также их растворимость в органических растворителях. В воде они нерастворимы и с ней не взаимодействуют.

63) Проще всего могут быть получены желтые иодиды. Взаимодействие OsO_4 с CO и HI при 200 °C уже под обычным давлением сопровождается образованием $Os(CO)_4I_2$. Последний при 240 °C переходит в $Os(CO)_3I_2$, а затем при 290 °C — в $Os(CO)_2I_2$. При 300 °C этот карбонил разлагается (в основном, до металла). Бромиды и хлориды термически устойчивее. Так, бесцветный $Os(CO)_4Cl_2$ может быть при 220 °C возогнан без разложения. От карбонилхлоридов производятся ряд солей цезия: $Cs[Os(CO)_3Cl_3]$, $Cs_2[Os(CO)_2Cl_4]$ и $Cs_3[Os(CO)Cl_5]$. Две первые бесцветны, а последняя имеет оранжевую окраску.

64) Нагреванием раствора OsO_4 в гептане со смесью CO и H_2 (160 °C, 180 *ат*) был получен бесцветный кристаллический $Os(CO)_4H_2$ (т. пл. 149 °C). Водородные атомы этого карбонилгидрида легко (взаимодействием с $CГ_4$) замещаются на галоид, но

известен и $Na[OsH(CO)_4]$. Были описаны также более сложные соединения аналогичных типов — $Os_3(CO)_{12}H_2$, $Os(CO)_{12}Г_2$ и др.

65) Для двухвалентного рутения характерны галокарбонилы типа $Ru(CO)_2Г_2$, из которых наиболее изучен иодид. Его оранжевые кристаллы могут быть получены постепенным нагреванием RuI_3 в токе CO до 250 °C. Они диамагнитны, нелетучи, нерастворимы ни в воде, ни в органических растворителях и весьма устойчивы по отношению к различным химическим воздействиям. Для этого иодида предложена цепная полимерная структура с иодными мостиками. От аналогичного по составу хлорида производится желтая соль $Cs_2[Ru(CO)_2Cl_4]$.

Длительным нагреванием $RuI_3 + Cu$ до 170 °C под давлением окиси углерода (200 *ат*) были получены желтые кристаллы $Ru(CO)_4I_2$. Они растворимы в органических растворителях, а при 126 °C возгоняются (выше 140 °C — с разл.). Интересно, что в октаэдрической молекуле этого карбонилгидрида атомы иода занимают, по-видимому, цис-позиции. Промежуточный карбонил $Ru(CO)_3I_2$ не описан.

66) Карбонилгидрид $Ru(CO)_4H_2$ очень неустойчив. Из его производных (помимо галоидных) следует отметить устойчивые на воздухе соединения типа $Ru(CO)_4(SnR_3)_2$, где R — органический радикал (при $R = C_6H_5$ т. пл. 182 °C). Были описаны и более сложные карбонилгидриды рутения — $Ru_4(CO)_{12}H_4$ и $Ru_4(CO)_{13}H_2$.

67) В отличие от галокарбонилов Ru^{II} и Os^{II} имеющие состав $Ir(CO)_2Г_2$ соединения иридия очень неустойчивы, а водой тотчас разлагаются. По ряду Cl—Br—I окраска их изменяется от белой к желтой. Получен был также $K[Ir(CO)_2I_3]$. Для двухвалентного родия карбонилгалиды неизвестны.

68) Из карбонилгалидов двухвалентного палладия известен только коричневожелтый $Pd(CO)Cl_2$, который может быть получен прямым взаимодействием окиси углерода с $PdCl_2$ (содержащим не более 1 вес.% влаги). При нагревании до 60 °C или под действием воды он разлагается.

69) Для двухвалентной платины карбонилгалиды гораздо более характерны. Светло-желтый $Pt(CO)_2Cl_2$ (т. пл. 142 °C) может быть получен взаимодействием $PtCl_2$ с CO при 150 °C. В бензольном растворе он мономерен и обладает большим дипольным моментом ($\mu = 4{,}85$), что говорит в пользу цис-строения. Водой этот карбонилхлорид быстро разлагается по схеме $Pt(CO)_2Cl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2 + CO + Pt$. Известны также аналогичные бромид и иодид.

70) При нагревании $Pt(CO)_2Cl_2$ в токе индифферентного газа сперва (210 °C) образуется $Pt_2(CO)_3Cl_4$, а затем (250 °C) желтый $Pt(CO)Cl_2$ (т. пл. 195 °C). Известны также аналогичные по составу оранжево-красный бромид и красный иодид. Судя по результатам определения молекулярного веса бромида (750 ± 50), рассматриваемые карбонилгалиды димерны. Так как молекулы $[Pt(CO)Г_2]_2$ неполярны, а их инфракрасные спектры не обнаруживают частот, характерных для мостиковых групп CO, строение димеров должно отвечать плоской схеме (OC)(Г)PtГГPt(Г)(CO) с двумя мостиковыми атомами галоида и двумя другими в транс-положении друг к другу.

Выше 300 °C хлорид распадается на $COCl_2$ и Pt, а водой разлагается с образованием HCl, CO_2 и Pt. В крепкой HCl он растворяется с образованием желтой комплексной кислоты $H[Pt(CO)Cl_3]$, для которой были получены некоторые соли, сами по себе устойчивые, но разлагаемые водой. Бромид и иодид по свойствам подобны хлориду. При действии H_2S на солянокислый раствор последнего осаждается коричневочерный Pt(CO)S, не разлагающийся при промывании водой, но при высушивании на воздухе отщепляющий CO.

71) Действием сухого фосгена при 500 °C на свежеосажденную платину может быть получено желтое нелетучее соединение состава $Pt(COCl_2)_2Cl_2$. На воздухе оно устойчиво (но слегка гигроскопично и обезвоживается высушиванием при 105 °C), в воде легко растворимо, а разлагается лишь при сильном нагревании. Строение этого интересного соединения пока не установлено.

72) Комплексные соединения солей двухвалентных платины и палладия с соответствующими солями других элементов отвечают главным образом типу $M_2[ЭX_4]$, где M — одновалентный катион и X — одновалентный анион. Как правило, комплексные

анионы имеют структуру квадрата с комплексообразователем в центре. Для $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ даются практически одинаковые ядерные расстояния $d(ЭCl) = 2{,}31$ Å, а для силовых констант связей Э—Г следующие значения: 2,3 (Pt—Cl), 2,0 (Pt—Br), 0,5 (Pt—I), 1,9 (Pd—Cl), 1,6 (Pd—Br).

Теплоты образования из элементов некоторых относящихся сюда галогенидов составляют (*ккал/моль*): $K_2[PdCl_4]$ — 262, $K_2[PtCl_4]$ — 255, $K_2[PdBr_4]$ — 218, $K_2[PtBr_4]$ — 221. Интересно, что у хлоридов больше теплота образования производного палладия, а у бромидов — платины. Для полных констант нестойкости ионов $[ЭГ_4]''$ имеются следующие значения:

$PdCl_4''$	$PdBr_4''$	PdI_4''	$PtCl_4''$	$PtBr_4''$	PtI_4''
$6\cdot10^{-13}$	$8\cdot10^{-17}$	$1\cdot10^{-25}$	$3\cdot10^{-17}$	$4\cdot10^{-21}$	$3\cdot10^{-30}$

Как видно из этих данных, более устойчивы галидные комплексы платины. Для иона PdF_4'' аналогичных данных нет, а ион PtF_4'', по-видимому, существовать вообще не может (из-за тенденции к диспропорционированию на Pt и PtF_6'').

73) В водных растворах хлороплатинитов имеют место равновесия: $[PtCl_4]'' + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3OH_2]' + Cl'$ ($K = 3\cdot10^{-2}$) и $[PtCl_3OH_2]' + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(OH_2)_2] + Cl'$ ($K = 1\cdot10^{-5}$). Образующиеся аквоионы частично диссоциируют по схемам: $[PtCl_3OH_2]' \rightleftarrows [PtCl_3OH]'' + H^+$ ($K = 1\cdot10^{-7}$), $[PtCl_2(OH_2)_2] \rightleftarrows [PtCl_2(OH)OH_2]' + H^+$ ($K = 6\cdot10^{-8}$) и $[PtCl_2(OH)OH_2]' \rightleftarrows [PtCl_2(OH)_2]'' + H^+$ ($K = 5\cdot10^{-9}$). Как видно из приведенных значений констант, кислотная функция рассматриваемых аквионов выражена довольно слабо.

74) Взаимодействие комплексных галидов Pd^{II} и Pt^{II} с галидами $[NR_4]Г$ идет по схеме, например: $2[N(C_2H_5)_4]Br + 2K_2[PtBr_4] = 4KBr + [N(C_2H_5)_4]_2[Pt_2Br_6]$. В образующемся комплексном анионе два атома брома являются мостиковыми и платина остается тетракоординированной. Интересными производными двухвалентной платины с необычным для нее координационным числом 5 являются соли некоторых объемистых и сложных катионов с анионами $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ и $[PtH(SnCl_3)_4]^{3-}$. Оба они имеют строение тригональной бипирамиды [для первого $d(PtSn) = 2{,}54$ Å]. При взаимодействии в солянокислой спиртовой среде NaN_3 с $PdCl_2$ образуются комплексные ионы $[PdCl_2(N_3)_2]^{2-}$ и $[Pd(N_3)_4]^{2-}$. Известны и взрывчатые соли аналогичного аниона $[Pt(N_3)_4]^{2-}$.

75) Многочисленные аммиакаты Pt^{2+} и Pd^{2+} отвечают преимущественно типам $[Э(NH_3)_4]X_2$ и $[Э(NH_3)_2X_2]$. Оба они характеризуются структурой внутренней сферы по типу квадрата с $Э^{2+}$ в центре. Особенно много солей с различными анионами получено для $[Pt(NH_3)_4]X_2$. Полная константа нестойкости этого катиона равна $5\cdot10^{-36}$, а для $\kappa(PtN)$ в нем дается значение 2,8.

Устойчивость большинства аммиакатов Pt^{2+} и Pd^{2+} по отношению к нагреванию довольно велика. Так, бесцветный $[Pt(NH_3)_4]Cl_2\cdot H_2O$ после отщепления кристаллизационной воды не испытывает изменений вплоть до 230 °С и лишь выше этой температуры теряет $2NH_3$, переходя в $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. В случае $[Pd(NH_3)_4]Г_2$ аналогичный переход быстро осуществляется у хлорида при 180 °С, у бромида при 150 °С и у иодида при 110 °С. Для константы нестойкости иона $[Pd(NH_3)_4]^{++}$ дается значение $4\cdot10^{-30}$.

76) У аммиакатов второго типа анионы X^- оказываются более или менее прочно связанными с комплексообразователем. Поэтому, например, свежеприготовленный раствор желтого $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ почти не проводит электрического тока, а при прибавлении к нему $AgNO_3$ осадок AgCl выпадает не сразу, но лишь постепенно (по мере медленно протекающего выделения Cl^- из внутренней сферы). В аналогичном по составу желтом $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ хлор связан несколько менее прочно. Так как это почти нерастворимое в холодной воде соединение из растворов в водном аммиаке вновь осаждается соляной кислотой и при прокаливании оставляет палладиевую чернь, оно может быть использовано для очистки палладия. При транс-расположении молекул NH_3 силовые константы связей Pt—N и Pd—N оцениваются соответственно в 2,2 и 1,9.

77) Хорошим примером комплексных соединений, у которых двухвалентная платина входит одновременно в состав и катиона, и аниона, может служить малорастворимая в воде зеленая соль $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, осаждающаяся при смешивании растворов $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$. В ее кристалле квадратные катионы [d(PtN) = 2,06 Å] и анионы [d(PtCl) = 2,34 Å] попеременно располагаются друг над другом [d(PtPt) = = 3,25 Å], так что атомы платины фактически оказываются гексакоординированными. Аналогично строение и красной палладиевой соли — $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$, причем расстояние Pd—Pd в ней практически таково же, как у платины. Интересно, что при нагревании в сернокислой среде гладко идет диспропорционирование по схеме $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + Pt$.

78) Известны многочисленные комплексы двухвалентных платины и палладия не только с NH_3, но и со многими другими аминами. Примером могут служить их диметилглиоксиматы, по строению аналогичные соединению никеля (рис. XIV-42). Обычно комплексы Pt^{II} устойчивее аналогичных комплексов Pd^{II}, но относительная устойчивость гидроксиламиновых оснований $[Э(NH_2OH)_4](OH)_2$ и их солей, по-видимому, обратна. Своей практической нерастворимостью в холодной воде (и разбавленной HCl) интересен желтый этилендиаминовый комплекс платины — $[Pt(En)Cl_2]$. Описано также много содержащих амины смешанных комплексных производных, например желтый $[Pt(CO)(Py)Cl_2]$.

79) Характерные для Ru^{II} и Os^{II} пентаммиакаты интересны тем, что шестое место в их внутренней сфере может занимать молекула азота. Общим путем образования таких соединений является взаимодействие $RuCl_3$ или $OsCl_4$ с гидразином. Выделяемые из раствора желтые диамагнитные комплексы имеют состав $[Э(NH_3)_5N_2]X_2$, где Э—Ru или Os, а X — одновалентный анион. Водой они разлагаются довольно медленно, стабилизируются сильными кислотами и лишь с трудом поддаются окислению (ср. доп. 62).

Изучение этих соединений показало, что молекула :N≡N: присоединяется к комплексообразователю донорной связью и группировка $Э \leftarrow N{\equiv}N$ линейна. Для ядерных расстояний в хлоропроизводном рутения найдено d(RuN) = 2,11 и d(NN) = 1,12 Å. Волновые числа связи N≡N снижены по сравнению со свободной молекулой азота (ω = 2331 $см^{-1}$) примерно на 200 (Ru) или 300 $см^{-1}$ (Os), а связи Э—N_2 отвечают волновые числа около 500 (Ru) или 530 $см^{-1}$ (Os). Следовательно, при переходе от Ru к Os прочность связи с N_2 несколько повышается (как, вероятно, и других комплексных связей). Все же она невелика, и молекула N_2 довольно легко замещается на CO.

Вместе с тем при пропускании тока N_2 сквозь раствор, содержащий ионы $[Ru(NH_3)_5OH_2]^{++}$, азот замещает молекулу воды. Этот путь образования $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ наиболее интересен. Была получена также соль состава $[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5](BF_4)_4$, в которой молекула азота линейно координирована по типу $Ru \leftarrow N{\equiv}N \rightarrow Ru$ с d(NN) = 1,125 Å. По комплексам молекулярного азота («интрогеннлам») имеется обзорная статья *.

80) Для Rh^{II} аммиачные комплексы не характерны, но известны красно-фиолетовые диамагнитные производные дипиридила типа $[Rh\,Dipy_2ClA]$, где $A—NO_3^-$ или ClO_4^-. Вероятно, они димерны. Напротив, красный $[Ru\,Dipy_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ и зеленый $[Os\,Dipy_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ мономерны. Обе эти соли хорошо растворимы в воде и весьма устойчивы по отношению к различным химическим воздействиям. Причиной такой устойчивости является, вероятно, очень полное экранирование центрального атома тремя молекулами дипиридила. Примером смешанных аминных производных может служить оранжевый диамагнитный $[Ru(CO)_2Py_2I_2]$.

81) Нагреванием $PtCl_2$ до 200 °C в токе PF_3 может быть получен бесцветный кристаллический $[PtCl_2(PF_3)_2]$ (т. пл. 102, т. кип. 240 °C с разл.), а его нагреванием с избытком $PtCl_2$ — оранжевый $[PtCl_2PF_3]$ (т. пл. 156, т. кип. 290 °C с разл.). Пер-

* Бородько Ю. Г., Шилов А. Е., Успехи химии, 1969, № 5, 761.

вое из этих соединений мономерно и имеет цис-строение (μ = 4,4 в бензоле), второе димерно (с хлорными мостиками). Во влажном воздухе оба они быстро гидролизуются.

82) Уже давно были описаны аналогичные по составу и строению кристаллические соединения $PtCl_2$ (и $PdCl_2$) с PCl_3. Водой или спиртами комплексно присоединенный фосфортрихлорид переводится соответственно в $P(OH)_3$ или $P(OR)_3$ без разрыва связи Pt—P. Следует отметить происходящую в данном случае стабилизацию за счет комплексообразования необычной для фосфористой кислоты ее трехосновной формы (ср. IX § 5 доп. 26).

83) Известно много продуктов присоединения к Pt^{II} или Pd^{II} молекул типа $ЭR_3$, где Э — P, As, Sb, а R — органические радикалы. Простейшими их представителями могут служить плавящиеся около 140 °C желтые или оранжевые комплексы $PtГ_2L_2$ и $PdГ_2L_2$, где Г — Cl, Br, I, а $L = P(C_2H_5)_3$. Производные платины обычно известны и в цис-, и в транс-форме, тогда как для палладия характерна только последняя.

84) И для палладия, и для платины получены хорошо кристаллизующиеся двуядерные комплексы с хлорными мостиками типа $L(Cl)ЭClClЭ(Cl)L$, где L — алкильные производные элементов ряда P—As—S—Se—Te—Sb (по которому устойчивость комплексов уменьшается). Примером может служить $Pd_2Cl_4[P(C_2H_5)_3]_2$ (т. пл. 230 °C). Как правило, платиновые соединения устойчивее палладиевых.

85) Желтый комплекс $[(C_2H_5)_3P]_2Pt[Ge(C_6H_5)_3]_2$ (сокращенно — Q) интересен тем, что уже при комнатной температуре и атмосферном давлении реагирует с молекулярным водородом по схеме: $Q + H_2 = HGe(C_6H_5)_3 + [(C_2H_5)_3P]_2Pt(H)Ge(C_6H_5)_3$. Смешанные комплексные соединения с атомами водорода во внутренней сфере довольно характерны для некоторых двухвалентных платиновых металлов. Простейшим их представителем может считаться бесцветный $[PtH_2(PR_3)_2]$, где $R = C_6H_5$ (т. пл. 177 °C с разл.), довольно устойчивый на воздухе, нерастворимый в спирте и малорастворимый в бензоле. Из его раствора в пиридине I_2 тотчас выделяет H_2 (моль на моль). Известны также $[PtH_2(PR_3)_3]$ и $[PtH_2(PR_3)_4]$. Все они являются производными Pt^{2+} и содержат H^-. Шире представлены соединения общего типа $ЭHГ(PR_3)_2$, где Э — Pt или Pd. Примером может служить бесцветный диамагнитный $PtHCl[P(C_2H_5)_3]_2$ (т. пл. 82 °C), устойчивый на воздухе, перегоняющийся без разложения и хорошо растворимый в органических растворителях. Интересно, что с этиленом он способен обратимо реагировать по схеме: $PtHCl(PR_3)_2 + C_2H_4 \rightleftarrows Pt(C_2H_5)Cl(PR_3)_2$. В квадратной структуре аналогичного бромида $d(PtP) = 2{,}26$ Å и $\angle PPtBr = 94°$, причем связь с платиной находящегося в транс-положении к водороду атома брома по сравнению с обычной для нее ($d \approx 2{,}4$ Å) удлинена ($d = 2{,}56$ Å) и ослаблена.

86) И для Pt^{II}, и для Pd^{II} известны соединения состава $O_2Э(PR_3)_2$, образующиеся в бензольной среде при 20 °C по схеме $Э(PR_3)_4 + O_2 = O_2Э(PR_3)_2 + 2PR_3$. Они гораздо устойчивее аналогичного производного никеля (§ 1 доп. 118) и лишь при 90 °C распадаются на R_3PO и Э. Структурное изучение кристаллосольвата $O_2Pt(PR_3)_2 \cdot C_6H_6$ показало, что кислород присоединен к платине перекисной группой с $d(OO) = 1{,}45$ Å.

87) В отличие от платины и палладия для Ru^{II} и Os^{II} характерно координационное число 6. Эти элементы представлены разнообразными соединениями типов $ЭГ_2(CO)_2L_2$, $ЭHГ(CO)L_5$ и др. Например, пропусканием тока сухого HCl сквозь бензольный раствор $Os(CO)_3L_2$ [где $L = P(C_6H_5)_3$] был синтезирован кристаллический комплекс состава $[OsH(CO)_3L_2](HCl_2)$. Соединение это интересно одновременным наличием отрицательного водорода (во внутренней сфере) и положительного (во внешней). Получен ряд его производных, как солей с другими анионами, так и нейтральных молекул — $[OsH_2(CO)L_2]$, $[OsHCl(CO)_2L_2]$, $[OsCl_2(CO)_2L_2]$. Известны также комплексы $[OsH_2(CO)(PR_3)_3]$ и $[OsH_2(PR_3)_4]$, где R — различные органические радикалы. Примером структурно изученного соединения может служить бесцветный $OsHBr(CO)L_3$ (т. пл. 276 °C с разл.), имеющий строение искаженного октаэдра, у которого длина связи $Os—P(C_6H_5)_3$ на координате P—Os—H (2,56 Å) гораздо больше, чем на координате P—Os—P (2,34 Å). Для двухвалентного родия описаны комплексы типов $[RhГ_2L_3]_2$ и $RhГ_2L_4$, где $L = AsR_3$.

88) Очень устойчивые *изонитрильные* комплексы двухвалентной платины отвечают типам $[PtГ_2(CNR)_2]$ и $[Pt(CNR)_4][PtГ_4]$. Примерами могут служить бледно-желтый $[PtCl_2(CNCH_3)_2]$ и красный $[Pt(CNCH_3)_4][PtCl_4]$. Для Pd^{II} характерны соединения только первого типа, например оранжевый $[PdI_2(CNC_6H_5)_2]$. Диамагнитные производные Ru^{II} и Rh^{II} отвечают типам $[RuГ_2(CNR)_4]$ и $[RhГ(CNR)_4]_2X_2$. Примерами их могут служить желтовато-зеленый $[RuCl_2(CNCH_3)_4]$ и зеленовато-черный $[Rh_2I_2(CNC_6H_5)_8](ClO_4)_2$ (т. пл. 215 °С).

89) Интересны комплексные производные двухвалентной платины с молекулой *этилена* во внутренней сфере. Так, длительным действием C_2H_4 на слегка подкисленный красный концентрированный раствор $K_2[PtCl_4]$ может быть получен желтый комплекс состава $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Устойчивость этого соединения сравнительно невелика: ионами CN^-, SCN^-, NO_2^-, I^-, Br^- этилен более или менее легко вытесняется из внутренней сферы.

При обработке $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ спиртовым раствором HCl отщепляется KCl и образуется оранжевый димер $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$, разлагающийся лишь около 200 °С, но чувствительный к влаге, хорошо растворимый в спирте и ацетоне (Ац). Интересно, что в кипящем ацетонном растворе он становится мономером (вероятно, по схеме $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2 + 2Ац \rightleftarrows 2Pt(C_2H_4)Cl_2Ац$). Взаимодействием этилена с его раствором в безводном ацетоне при —70 °С могут быть получены желтые кристаллы диэтиленового комплекса $[(C_2H_4)_2PtCl_2]$. Так как последний очень нестоек, в насыщенном этиленом ацетоне фактически имеет место равновесие $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2 + C_2H_4 \rightleftarrows 2[Pt(C_2H_4)_2Cl_2]$, даже при —10 °С еще смещенное влево.

90) По рентгеноструктурным данным, в рассматриваемых комплексах оба углеродных атома этилена расположены симметрично относительно атома платины (с расстоянием $1{,}5 \pm 0{,}2$ Å от него до центра линии между ними). Существует два основных подхода к трактовке характера комплексного присоединения этилена. Согласно одному из них, связь C=C остается двойной, но ее π-облако (ср. X § 2 доп. 18) одновременно осуществляет донорную функцию по отношению к платине (т. н. π-донорная связь). Согласно другому, двойная связь переходит в простую и возникают обычные валентные связи углерода с платиной [для κ(CPt) дается значение 3,2]. Так как длина углерод-углеродной связи в присоединенной к платине молекуле этилена оказывается равной 1,55 Å [при κ(CC) = 6,55], более правилен, по-видимому, второй подход.

91) Для палладия получен $[Pd(C_2H_4)Cl_2]_2$, в плоской структуре которого установлено наличие хлорных мостиков и транс-расположения обеих молекул этилена (при их перпендикулярности к общей плоскости). Показано, что синий раствор $RuCl_2$ в крепкой HCl способен поглощать до 1 *моль* этилена на 1 *г-атом* Ru, с изменением цвета на желтый, но образующееся соединение выделено не было. Для родия известны производные катиона $[RhL_2]^{2+}$, где $L = C_6(CH_3)_6$.

92) Простой цианид — $Pt(CN)_2$ — для платины не характерен. Он образуется в виде желтого аморфного и самовоспламеняющегося на воздухе вещества при нагревании $(NH_4)_2[Pt(CN)_4]$ до 200 °С. В воде, кислотах и щелочах $Pt(CN)_2$ нерастворим, а с растворами цианидов образует соли $H_2[Pt(CN)_4]$. Эта сильная кислота двухосновна, а бесцветный ион $[Pt(CN)_4]^{2-}$ характеризуется значением κ(PtC) = 3,4 и очень прочен (константа нестойкости $1 \cdot 10^{-41}$). Растворы цианоплатинитов, а также некоторые безводные соли и кристаллогидраты, например $Ag_2[Pt(CN)_4]$ и $Na_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, бесцветны, но многие другие кристаллогидраты обладают очень красивыми окрасками. Последние часто зависят от положения кристаллов относительно падающего света (т. н. *плеохронизм*). Например, $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (растворимость 35 *г/л* при 20 °С) имеет цвет зеленовато-желтый или сине-фиолетовый. Сама кислота может быть выделена в виде красного кристаллогидрата $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$.

Под действием рентгеновских лучей или радиоактивного излучения в кристаллах цианоплатинита бария возбуждается яркая желто-зеленая флуоресценция. На этом основано применение покрытых данной солью экранов при изучении радиоактивного распада и при работах с рентгеновскими лучами.

93) Из смешанных цианидных производных двухвалентной платины наиболее интересны очень устойчивые мономерные соединения типа $[Pt(CN)_2(CNR)_2]$. Метильное производное может быть получено прямым взаимодействием раствора $K_2[Pt(CN)_4]$ с CH_3NC и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (но хорошо в CH_3OH). Обратное отщепление изонитрила достигается лишь под действием концентрированного раствора KCN. Наличием связей Pt—Ge интересен комплекс $[N(CH_3)_4]_2[Pt(CN)_2(GeR_3)_2]$, где $R = C_6H_5$.

94) Белый аморфный осадок цианида двухвалентного палладия может быть получен по схеме $Pd(NO_3)_2 + Hg(CN)_2 = Pd(CN)_2\downarrow + Hg(NO_3)_2$. Его практическая нерастворимость в воде иногда используется для отделения палладия от других металлов. Комплексные цианиды этого элемента изоморфны соответствующим соединениям платины. Примерами их могут служить бесцветный $K_2[Pd(CN)_4]\cdot 3H_2O$ и зеленоватый $Ba[Pd(CN)_4]\cdot 4H_2O$. Для силовых констант связей в ионе $[Pd(CN)_4]^{2-}$ даются значения $\kappa(PdC) = 2{,}8$ и $\kappa(CN) = 16{,}7$, а для его константы нестойкости $-3\cdot 10^{-52}$. Последняя величина, по-видимому, ошибочна, так как свободная $H_2[Pd(CN)_4]$ может существовать лишь при избытке HCN.

95) Производные от $Э^{2+}$ комплексные цианиды известны также для рутения и осмия. По составу они отвечают соответствующим производным двухвалентного железа и похожи на них по многим свойствам. В частности, бесцветные $K_4[Ru(CN)_6]\cdot 3H_2O$ и $K_4[Os(CN)_6]\cdot 3H_2O$ кристаллизуются изоморфно с желтой кровяной солью и дают сходные реакции с солями тяжелых металлов. Свободные кислоты $H_4[Э(CN)_6]$ представляют собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде и спирте. Для силовых констант связей в ионах $[Э(CN)_6]^{4-}$ даются значения $\kappa(RuC) = 3{,}2$ и $\kappa(OsC) = 3{,}9$ [при $\kappa(CN) = 15$]. Из смешанных производных следует отметить бесцветный кристаллический $[Ru(CN)_2(CNCH_3)_4]$.

96) Красный $Pd(SCN)_2$ или коричневый $Pt(SCN)_2$ осаждаются при действии KNCS на растворы $K_2[ЭCl_4]$. С избытком осадителя они легко образуют хорошо растворимые красные комплексные роданиды $K_2[Э(SCN)_4]$. Для комплекса платины известно ядерное расстояние Pt—S (2,40 Å), а палладия — константа нестойкости ($3\cdot 10^{-28}$). Соль состава $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ интересна тем, что она практически нерастворима ни в воде, ни в ацетоне, но хорошо растворяется в смесях обоих растворителей.

97) Интересны также смешанные комплексы палладия, квадратная внутренняя сфера которых содержит два роданидных иона и две молекулы типа $Э(C_6H_5)_3$ (в транс-положениях друг к другу). Если Э—Sb, то при их образовании (в результате взаимодействия $Э(C_6H_5)_3$ — далее L — с $K_2[Pd(SCN)_4]$) сохраняются связи Pd—SCN. Если Э — As, то первоначально образуется желто-оранжевый $[PdL_2(SCN)_2]$, который со временем (при 150 °C уже за 30 *мин*) переходит в более устойчивый ярко-желтый $[PdL_2(NCS)_2]$ (разлагающийся лишь при 195 °C). Наконец, если Э — P, то сразу получается комплекс $[PdL_2(NCS)_2]$. По-видимому, во всех трех случаях более устойчивы структуры со связями Pd—NCS, а фактическое положение обусловлено зависимостью скорости изомеризации первоначальных связей Pd—SCN от природы других присоединенных частиц. Следует отметить, что пиридин влияет на структуру подобно $P(C_6H_5)_3$, а более объемистый дипиридил — подобно $As(C_6H_5)_3$.

98) Смешанный димерный роданид платины $[Pt_2Cl_2L_2(SCN)_2]$, где $L = P(C_3H_7)_3$, содержит две противоположно ориентированные мостиковые родано-группы [$d(NC) = 1{,}31$, $d(CS) = 1{,}66$, $d(PtS) = 2{,}44$, $d(NPt) = 2{,}05$ Å, $\angle SPtN = 101°$]. Обращает на себя внимание существенное увеличение длин роданидных связей по сравнению с их обычными значениями (X § 1 доп. 151). Возможность различного расположения концевых групп в плоской молекуле рассматриваемого комплекса обусловливает существование изомерии. Один из двух выделенных изомеров (Cl-транс-S, $\mu = 1{,}57$, т. пл. 150 °C с разл.) представляет собой желтые кристаллы, а другой (Cl-транс-N, $\mu = 1{,}36$, т. пл. 175 °C) — зеленовато-желтые. Подобный же по структуре смешанный роданид (с более сложным L) известен и для палладия.

99) Обычное указание на безводность получаемого растворением металла в азотной кислоте нитрата двухвалентного палладия сомнительно. Вероятно, образуется дигидрат — $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. При его нагревании с N_2O_5 до 110 °C при давлении 0,1 *мм рт. ст.* возгоняется действительно безводный $Pd(NO_3)_2$, который может быть сконденсирован на охлаждаемой поверхности. Известен и оранжево-красный $K_2[Pd(NO_3)_4]$, устойчивый на воздухе, но тотчас разлагаемый водой.

100) Упариванием нитрата с $HClO_4$ был получен коричневый перхлорат $Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Так как он не теряет воду в вакууме над P_2O_5, строение его отвечает вероятно формуле $[Pd(OH_2)_4](ClO_4)_2$. В растворе соль эта устойчива лишь при малых значениях pH и отсутствии молекул или ионов, склонных к комплексообразованию с палладием.

101) Для двухвалентного палладия известны нитритные комплексы типов $M_2[Pd(NO_2)_4]$, $M_2[PdГ_2(NO_2)_2]$ и $[PdL_2(NO_2)_2]$, где $L = NH_3$ и др. Примером может служить желтый $K_2[Pd(NO_2)_4]$. Константа нестойкости иона $[Pd(NO_2)_4]''$ имеет порядок 10^{-20}. Смешанные комплексы получены, как правило, лишь в транс-формах. К числу немногих исключений принадлежат цис- и транс-$[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Более устойчивая транс-форма представляет собой малорастворимые в воде (2 *г/л*) бледно-желтые кристаллы. Имеется также указание на возможность получения (взаимодействием $Pd(NO_3)_2$ с NO) и легко разлагаемого водой $Pd(NO_2)_2$.

Двухвалентная платина образует нитритные комплексы аналогичных типов. Простейшим их примером может служить хорошо растворимый в воде (40 *г/л*) бесцветный $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$. Для смешанных производных обычно известны и цис- и транс-формы, например желтый и красный $[Pt(NO_2)_2(CNC_6H_5)_2]$.

102) Для двухвалентных палладия, платины и отчасти рутения характерны некоторые соединения с производными *серы*. Из них сульфат известен только для палладия. Хорошо растворимые в воде коричневые кристаллы $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ при нагревании сперва обезвоживаются, а затем (около 600 °C) разлагаются до PdO. Примером комплексного сульфата может служить малорастворимый в воде оранжевый $[Pd(NH_3)_2SO_4]$. Взаимодействием мелкораздробленного палладия с селеновой кислотой (ср. VIII § 4 доп. 37) был получен красновато-коричневый $PdSeO_4$.

103) Основными типами обычно бесцветных или желтых сульфитных комплексов палладия и платины являются $M_2[Э(SO_3)_2]$ и $M_6[Э(SO_3)_4]$. Возможно, что последний правильнее формулировать как $M_2[Э(SO_3M)_4]$. Из растворов эти комплексы обычно выделяются с кристаллизационной водой. Известны также некоторые смешанные производные, например бесцветный $Na_4[Pt(NH_3)(SO_3)_3]$, оранжевый $[Pd(NH_3)_2SO_3]$ и красный $(NH_4)_2[PdCl_2SO_3] \cdot H_2O$. Во всех этих соединениях связь сульфитного аниона с центральным атомом осуществляется, по-видимому, через серу.

104) Интересны смешанные аммиачно-сульфитные комплексы двухвалентного рутения. Почти нерастворимый бесцветный $[Ru(NH_3)_4(SO_3H)_2]$ под действием NH_4OH переходит в бесцветный малоустойчивый $[Ru(NH_3)_5SO_3] \cdot 2H_2O$, а под действием HCl — в малорастворимый коричнево-красный $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]Cl$ [с параметрами $d(RuN) = 2{,}13$ и $d(RuS) = 2{,}07$ Å]. Избытком кислоты $[Ru(NH_3)_5SO_3]$ переводится в катион $[Ru(NH_3)_5SO_2]^{2+}$, для которого известны устойчивые красные соли с рядом анионов (Cl^-, Br^-, NO_3^- и др.). Все они диамагнитны.

105) Тиосульфатные комплексы характерны лишь для двухвалентной платины. Основным их представителем является желтый $Na_6[Pt(S_2O_3)_4] \cdot 10H_2O$, исходя из которого обменным разложением могут быть получены соли ряда других металлов. Возможно, что формулу этого соединения правильнее было бы писать $Na_2[Pt(S_2O_3Na)_4] \cdot 10H_2O$.

106) Черно-коричневый осадок PdS выпадает при действии сероводорода на растворы солей Pd^{2+}. В разбавленной HCl и растворе $(NH_4)_2S$ он нерастворим. При действии сероводорода на раствор $H_2[PtCl_4]$ осаждается черный сульфид PtS. Он может быть получен и непосредственно из элементов прогреванием около 1000 °C смеси их очень тонких порошков (теплота образования 12 *ккал/моль*). В кристаллическом состоянии PtS (т. пл. 1229 °C) отличается большой устойчивостью по отношению к дей-

ствию щелочей и кислот, почти не растворяясь даже в царской водке. Для обоих элементов известны также селениды ЭSe и теллуриды ЭTe.

107) И для Pt^{II}, и для Pd^{II} получены соли, производящиеся от ионов $[Э(Thio)_4]^{2+}$, где Thio — тиомочевина (X § 1 доп. 103). Константа нестойкости иона $[Pd(Thio)_4]^{2+}$ имеет порядок 10^{-20}. Основные свойства $[Pt(Thio)_4](OH)_2$ выражены довольно слабо ($K_1 \approx 5\cdot10^{-3}$, $K_2 \approx 5\cdot10^{-10}$).

108) Для обоих элементов известны также соединения состава $Э(HN_2S_2)_2$. По строению и свойствам они подобны аналогичным производным никеля (§ 1 доп. 213).

109) Рентгеноструктурное исследование комплекса $\{PdCl_2[(CH_3)_2SO]_2\}$ показало, что обе молекулы диметилсульфоксида (X § 2 доп. 78) присоединены к палладию своими атомами серы [d(PdS) = 2,30, d(PdCl) = 2,29, d(SO) = 1,47 Å]. Вместе с тем в ионе $\{Pd[(CH_3)_2SO]_4\}^{2+}$, по косвенным данным, имеет место присоединение и через серу, и через кислород. Такая различная координация тождественных сложных лигандов возможна из-за пространственных ограничений, но осуществляется ли она в данном случае, могло бы решить лишь прямое структурное определение.

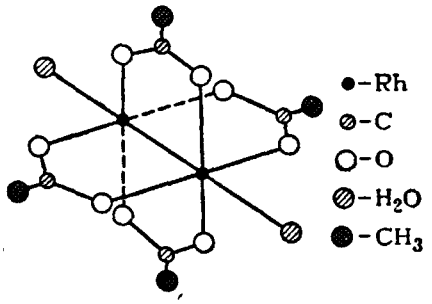


Рис. XIV-49. Схема строения $[Rh(CH_3COO)_2\cdot H_2O]_2$.

110) Изучение бензольного раствора ацетата палладия показало, что при переходе от обычных условий к температуре кипения происходит смещение вправо равновесия по схеме: $[Pd(CH_3COO)_2]_3 \rightleftarrows 3Pd(CH_3COO)_2$. Взаимодействием $Rh(OH)_3$ с уксусной кислотой может быть получен зеленый ацетат формально двухвалентного родия — $Rh(CH_3COO)_2\cdot H_2O$. Вещество это диамагнитно и имеет схематически показанную на рис. XIV-49 димерную структуру с очень короткой — 2,45 Å (против 2,68 Å в металле) — валентной связью Rh—Rh. Молекулы H_2O легко замещаются (на аммиак, пиридин и др.), но основной скелет соединения весьма устойчив. Известен и ряд формиатных производных формально двухвалентного родия общего типа $[Rh(HCOO)_2X]_2$, где X — H_2O, NH_3 и др. Для платины получены диамагнитные комплексные ацетилиды типа $K_2[Pt(C{\equiv}CR)_4]$, где R — H, CH_3, C_2H_5.

111) Оксалатные комплексы довольно характерны и для палладия, и для платины. Желтые кристаллогидраты свободных кислот: $H_2[Pd(C_2O_4)_2]\cdot 6H_2O$ и $H_2[Pt(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ — могут быть получены в результате обменного разложения их серебряных солей с HCl. Уже незначительная примесь Pt^{IV} сообщает желтым комплексам Pt^{II} более темные оттенки разных цветов. Для иона $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$ дается d(PtO) = 2,00 Å. Константа нестойкости ацетилацетоната палладия — $Pd(C_5H_7O_2)_2$ — имеет порядок 10^{-28}.

112) Представителем циклопентадиенильных производных двухвалентных платиновых металлов является бледно-желтый, довольно летучий $Ru(C_5H_5)_2$ (т. пл. 196 °C). Он растворим в органических растворителях и при отсутствии окислителей химически устойчив — не разрушается щелочами и кислотами. По строению он аналогичен ферроцену (X § 2 доп. 34), но относительное расположение циклопентадиенильных колец в кристаллах обоих соединений различно (рис. XIV-50). Для осмия описано светло-желтое смешанное производное состава $C_5H_5Os(CO)_2Br$ (т. пл. 121 °C), а для платины — оранжевое состава C_5H_5PtNO (т. пл. 64 °C).

113) Соответствующие переходу по схеме $Э^{+3} + 3e = Э$ нормальные потенциалы Rh и Ir, по приближенным оценкам, равны соответственно +0,8 и 1,15 $в$ (в кислой среде) или +0,04 и +0,1 $в$ (в щелочной среде). При комплексообразовании они смещаются в отрицательную сторону и, например, для HCl становятся равными +0,44 (Rh) и +0,77 $в$ (Ir).

114) Серо-черный Rh_2O_2 может быть получен нагреванием металлического родия в атмосфере кислорода до 1000 °C (но выше 1100 °C он разлагается на элементы).

Теплота его образования оценивается в 68 *ккал/моль*. Черный Ir_2O_3 известен, но получить его в чистом виде не удается (так как он обладает сильно выраженной тенденцией к диспропорционированию по схеме $2Ir_2O_3 = 3IrO_2 + Ir$). Из растворов солей Rh^{III} щелочи осаждают лимонно-желтый $Rh(OH)_3$, нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах (и в крепком KOH). Аналогичная зеленая гидроокись иридия может быть получена действием разбавленных щелочей на раствор $Na_3[IrCl_6]$, в атмосфере индифферентного газа, так как $Ir(OH)_3$ легко окисляется кислородом воздуха. Еще легче окисляется желтая $Ru(OH)_3$. Сообщалось, что сплавлением Rh_2O_3 с $CaCO_3$ при 1150 °C был получен $Ca(RhO_2)_2$.

115) *Галиды* трехвалентных платиновых металлов характерны для рутения, родия, иридия и отчасти осмия. Известные значения теплот их образования из элементов сопоставлены ниже (*ккал/моль*):

$RuCl_3$	$RuBr_3$	RuI_3	$RhCl_3$	$RhBr_3$	$IrCl_3$	$IrBr_3$	$OsCl_3$
49	43	38	55	50	50	40	46

Как правило, полученные сухим путем галиды $ЭГ_3$ имеют темную окраску и нерастворимы в воде.

116) Накаливанием родиевой черни в атмосфере фтора выше 400 °C могут быть получены нерастворимые в воде, щелочах и кислотах красные кристаллы RhF_3. Подобные же свойства характерны для коричневого RuF_3 и черного IrF_3. В кристаллах RuF_3 и RhF_3 ядерное расстояние Э—Г равно 1,98 Å, а в кристалле IrF_3 — 2,01 Å.

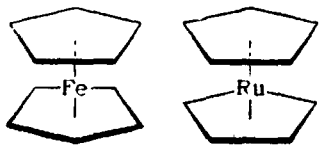


Рис. XIV-50. Схема строения ферроцена и рутеноцена.

117) С хлором Rh соединяется уже при 250 °C, а Ir — лишь около 600 °C. Для обоих элементов их хлориды $ЭCl_3$ — красный $RhCl_3$ и серо-зеленый, переходящий при длительном нагревании до 650 °C в желтые кристаллы $IrCl_3$, — являются высшими устойчивыми при обычных условиях хлоропроизводными. То же относится к коричнево-черному $RuCl_3$, тогда как для осмия более устойчив $OsCl_4$ (но высшим иодидом является OsI_3). Трихлориды Ru, Rh, Ir димерны и по строению подобны Al_2Cl_6 (рис. XI-21). Равное 1 *атм* давление хлора над ними достигается при следующих температурах (°C): 770 (Ru), 948 (Rh), 763 (Ir), 558 (Os).

118) Примером получаемых из растворов кристаллогидратов $ЭГ_3 \cdot nH_2O$ может служить расплывающийся на воздухе и легкорастворимый в воде красный $RhCl_3 \cdot 3H_2O$. Его разбавленный водный раствор желтеет, вероятно вследствие перехода по схеме $[RhCl_3(OH_2)_3] \rightarrow [Rh(OH_2)_6]Cl_3$ (перхлорат катиона $[Rh(OH_2)_6]^{3+}$ был выделен). Образующийся при нагревании кристаллогидрата (в токе HCl) безводный $RhCl_3$ до 180 °C остается легкорастворимым в воде, тогда как дальнейшее нагревание переводит его в нерастворимую форму. Очень малая растворимость RhI_3 может быть использована для отделения Rh от Ir. В противоположность полученному сухим путем $IrCl_3$ темно-зеленый $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ хорошо растворим. При пропускании в раствор сероводорода выпадает коричневый Ir_2S_3, растворимый в $(NH_4)_2S$. Аналогичный по составу черный сульфид родия на холоду осаждается лишь медленно и в $(NH_4)_2S$ нерастворим. Были описаны также красный $RhF_3 \cdot 9H_2O$ и зеленый $OsCl_3 \cdot 3H_2O$. Константы диссоциации в кислой среде по схеме $ЭCl_3 \rightleftharpoons ЭCl_2 + Cl'$ равны $1 \cdot 10^{-3}$ (Rh) и $4 \cdot 10^{-1}$ (Ru).

119) Для комплексных галидов рассматриваемых трехвалентных элементов характерны типы $M_3[ЭГ_6]$ и отчасти $M_2[ЭГ_5OH_2]$. Калиевые производные первого типа имеют красный (Ru, Rh, Os) или зеленый (Ir) цвет и кристаллизуются с $1H_2O$ (Ru, Rh) или $3H_2O$ (Os, Ir). Наиболее практически важным из относящихся сюда соединений является зеленый $Na_3[IrCl_6]$, служащий обычным исходным продуктом при получении различных производных Ir^{3+}. Сам он может быть получен нагреванием смеси NaCl и порошка иридия в токе хлора и затем при 400—500 °C в атмосфере HCl.

120) При замещении во внутренней сфере $[ЭCl_6]^{3-}$ одного иона хлора на молекулу воды цвет производных Ru и Rh почти не меняется, тогда как $K_2[IrCl_5OH_2]$ имеет оранжево-красную окраску (для осмия такой тип соединений не характерен). Моле-

кула воды связана довольно прочно, например у $K_2[RhCl_5OH_2]$ она отщепляется лишь при 250 °С. Для производного рутения найдено $M_{эфф} = 2{,}04$ и $d(RuO) = 2{,}12$ А при среднем $d(RuCl) = 2{,}33$ А.

121) Некоторые галиды состава $ЭГ_3$ известны также для палладия (F) и платины (Cl, Br, I). Из них черный PdF_3 (единственное известное производное формально трехвалентного палладия) может быть получен действием фтора на $PdCl_2$ при 250 °С. Взаимодействие его с водой сопровождается выделением кислорода. Строение этого соединения отвечает формуле $Pd[PdF_6]$ с двух- и четырехвалентным палладием. Его $M_{эфф} = 2{,}88$ соответствует спиновому моменту Pd^{2+}, что подтверждено на соединениях с заведомо диамагнитными анионами, например $[SnF_6]^{2-}$.

122) Темно-зеленый хлорид трехвалентной платины образуется при нагревании металла в атмосфере хлора до 400 °С. В воде он растворяется без разложения, но при нагревании с HCl распадается по схеме $2PtCl_3 + 4Cl' = [PtCl_4]'' + [PtCl_6]''$. По-видимому, не только этот хлорид, но и все другие соединения формально трехвалентной платины в действительности производятся от двух- и четырехвалентной платины. Например, строению Cs_2PtCl_5 отвечает формула $Cs_2PtCl_4 \cdot Cs_2PtCl_6$.

123) Из карбонилгалидов трехвалентных платиновых металлов наиболее интересны бледно-желтый $Pt(CO)_2F_3$ и оранжево-красный $Rh(CO)_2F_3$, являющиеся единственными известными карбонилфторидами. Первое соединение было получено действием CO на PtF_4 (под давлением). Оно может быть возогнано в вакууме, но темнеет на свету, гидролизуется во влажном воздухе и постепенно разлагается при контакте с бензолом. Тоже летучее в вакууме производное родия более устойчиво. В бензольном растворе оно димерно, причем связь между молекулами мономера осуществляется, по-видимому, фторными мостиками.

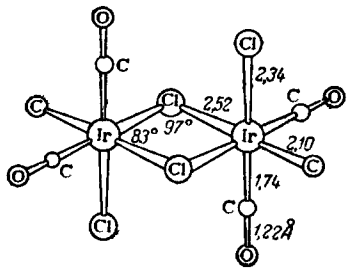


Рис. XIV-51. Схема строения $[IrCl_2(CH_3)(CO)_2]_2$.

124) Насыщением раствора $Cs_2[RhCl_5(OH_2)]$ окисью углерода был получен оранжевый $Cs_2[RhCl_5CO]$. Известен также комплекс состава $[N(C_6H_5)_4][Rh(CO)I_4]$, вероятно, содержащий димерный анион с иодными мостиками. Как видно из рис. XIV-51, подобное строение имеет димерный иридиевый комплекс $[IrCl_2(CH_3)(CO)_2]_2$. Из мономерных карбонильных комплексов иридия простейшими являются соединения типа $M_2[IrГ_5CO]$, где Г — Cl, Br, I и M — одновалентный катион. Отмечалась большая прочность связи CO с иридием. Сообщалось также о получении $[Ir(CO)_3I_3]$ и бледно-желтого $[Os(CO)_2Br_3]$.

125) Темно-коричневые галоидные нитрозилы $Rh(NO)_2Г$ (где Г — Cl, Br, I) образуются при действии NO на растворы $[Rh(CO)_2Г]_2$ в CCl_4. Они нелетучи и, по-видимому, полимерны (предположительно тетрамерны). Коричневый (Br) или черный (I) нитрозогалиды рутения могут быть получены при 230 °С по схеме $Ru(CO)_2Г_2 + NO \rightleftarrows 2CO + Ru(NO)Г_2$. Они нерастворимы в воде и, вероятно, тоже полимерны. Для платины известен красно-коричневый $K[Pt(NO)Cl_3]$. Существование аналогичных по составу нитрозогалидов отмечалось и для осмия.

126) Аммиачные комплексы трехвалентных платиновых металлов наиболее характерны для Rh, Ir и Ru. Производные самого богатого аммиаком типа $[Э(NH_3)_6]X_3$, где X — однозарядный анион, обычно бесцветны, а содержащие во внутренней сфере меньше молекул аммиака часто имеют желтую окраску. Некоторые из них весьма термически устойчивы. Например, $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$ разлагается лишь при 290 °С, а пентаммины $[RhГ(NH_3)_5]Г_2$ — при 340 (Cl), 320 (Br), 290 °С (I). Так как светло-желтый $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ малорастворим в воде (8 *г/л*) и еще гораздо менее (0,07 *г/л*) в 10%-ной HCl, он пригоден для осаждения родия. Приблизительно такова же растворимость в воде аналогичного по составу и цвету производного иридия. Тоже светло-желтый $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ интересен тем, что выдерживает без изменения даже длительное кипячение с концентрированной HCl (но щелочами разлагается). Для катиона

этой соли были найдены значения $d(RuCl) = 2{,}34$ и $d(RuN) = 2{,}07 \div 2{,}11$ Å. Катионы $[Э(NH_3)_5OH_2]^{\cdots}$ ведут себя в растворах как слабые одноосновные кислоты, степень диссоциации которых по ряду Ir—Rh—Ru несколько возрастает. Устойчивый на воздухе комплекс состава $[Ru(OH)Cl(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ («рутениевый красный») обладает чрезвычайно сильной красящей способностью. Кристаллизационную воду он теряет лишь при 150 °С.

127) Взаимодействием $[RhCl(NH_3)_5]SO_4$ с цинковой пылью и водно-аммиачной среде был синтезирован гидридный комплекс $[RhH(NH_3)_5]SO_4$. Это белое кристаллическое вещество устойчиво при хранении на воздухе, а из его водного раствора может быть выделен ацетоном тоже устойчивый на воздухе комплекс $[RhH(NH_3)_4OH_2]SO_4$.

128) Осмий дает аммиачные комплексы тех же типов, но известно их значительно меньше. По данным магнитных измерений в его соединениях $M_{эфф} = 1{,}7$, т. е. осмий действительно трехвалентен. Напротив, амминные производные формально трехвалентной платины — $Pt(NH_3)_2Br_3$, $Pt(NH_3)_2(OH)Cl_2$ и немногие другие — оказались диамагнитными. Почти черный кристалл первого соединения слагается из равного числа молекул $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, поочередно располагающихся друг над другом, как показано на рис. XIV-52 [$d(BrPt^{IV}) = 2{,}50$, $d(BrPt^{II}) = 3{,}03$ Å].

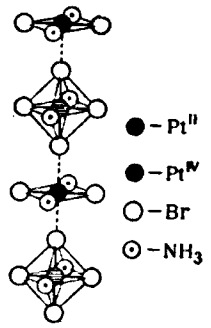


Рис. XIV-52. Схема композиции кристалла $Pt(NH_3)_2Br_3$.

129) Помимо аммиачных, для трехвалентных платиновых металлов известны комплексные производные пиридина, дипиридила, этилендиамина и некоторых других аминов. Примерами могут служить соединения типа $[ЭPy_3Cl_3]$ (где Э — Rh, Ir), соли ионов $[ЭDipy_3]^{3+}$ (где Э — Rh, Os) и $[ЭEn_3]^{3+}$ (где Э — Rh, Ir, Ru, Os). Ион $[RhEn_2Cl_2]^+$ интересен тем, что бораат натрия переводит его в $[RhEn_2H_2]^+$. С диметилглиоксимом (DmH_2) трехвалентный родий способен образовывать очень малорастворимое в воде коричневое соединение состава $[Rh(DmH)_3]$. В желтом комплексе $[Ru_2(N_2H_4)_5Cl_2]Cl_4$ одна из молекул гидразина играет, по-видимому, роль мостика между атомами рутения.

130) Для трехвалентных родия, иридия, осмия и рутения известны многочисленные комплексы, содержащие в своем составе молекулы $ЭR_3$, где Э — P, As, Sb, а R — органический радикал. Характерны, в частности, производные типа $[ЭГ_2(CO)L_2]$, где $L = P(C_6H_5)_3$. Простейшим представителем рассматриваемых соединений может считаться желтый $[IrCl_3(PCl_3)_3]$.

131) Для $L = P(C_6H_5)_3$ были получены все члены ряда $[IrCl_3L_3] — [IrHCl_2L_3] — [IrH_2ClL_3] — [IrH_3L_3]$. На этих плавящихся лишь при 200—250 °С комплексах металлоидная функция водорода выявляется особенно наглядно. Аналогичный им желтый $[RhHCl_2L_2]$ способен присоединять C_2H_4 или C_2H_2, переходя соответственно в $[Rh(C_2H_5)Cl_2L_2]$ или $[Rh(CH=CH_2)Cl_2L_2]$. Во всех трех соединениях родий имеет координационное число 5. То же относится к комплексам $[Rh(NO)Cl_2L_2]$ и $[Rh(NO)_2ClL_2]$, а также к фиолетовому комплексу иридия $[Ir(CO)(NO)ClL_2]BF_4$. Последний интересен необычным характером координации окиси азота: $\angle IrNO$ в нем равен не 180°, а 124° (что говорит за связь по схеме Ir—N̈=O). Известен и иридиевый комплекс с диметилсульфоксидом — $\{IrHCl_2[(CH_3)_2SO]_3\}$.

132) Комплексные цианиды типа $K_3[Э(CN)_6]$ характерны для родия и иридия. Они бесцветны и хорошо растворимы в воде. Под действием бората натрия $[Rh(CN)_6]^{3-}$ переходит в $[RhH(CN)_5]^{3-}$. Известен и аналогичный $[IrH(CN)_5]^{3-}$. Соли обоих анионов диамагнитны. Комплекс $K_2[RhH(CN)_4OH_2]$ интересен тем, что присоединяет молекулярный кислород, образуя $K_4[H_2O(CN)_4RhO_2Rh(CN)_4OH_2]$. Попытка восстановить $K_3[Ir(CN)_6]$ металлическим калием (в жидком аммиаке при —33 °С) окончилась неудачей. Существование простых цианидов $Э(CN)_3 \cdot xH_2O$ отмечалось для Ru, Rh и Ir, но охарактеризованы они плохо. Сообщалось также о получении безводных $Э(CN)_3$ родия и иридия термическим разложением $(NH_4)_3[Э(CN)_6]$. Для осмия

получена желтая соль состава $[N(C_4H_9)_4]_3[Os(CN)_6]$. Для платины известны $H[Pt(CN)_4]$ и некоторые ее соли, но платина в них, по-видимому, не трехвалентна.

133) И для родия, и для иридия известны ацетоинитрильные комплексы $(NH_4)_2[Э(NCCH_3)Cl_5]\cdot H_2O$. Для родия получены также комплексы с фенилиаонитрилом типа $[Rh(CNC_6H_5)Cl_2]X$. Сине-фиолетовый хлорид разлагается при 140 °С, а зеленый перхлорат — при 210 °С.

134) Взрывчатые азидные комплексы общего типа $M^I_3[Э(N_3)_6]$ известны для Rh, Ir и Rn. Роданидные производные описаны для родия. Красный $K_3[Rh(SCN)_6]$ хорошо растворим в воде. Аинои этой соли представляет собой октаэдр с $d(RhS) = 2{,}40$ А. Известны также оранжевый $Rh(SCN)_3\cdot 2H_2O$ и желтый $[Rh(SCN)_3Py_3]$. Для темно-синего $RuSCN^{\cdot\cdot}$ дается значение $K = 1\cdot 10^{-2}$.

135) Из комплексов с тиомочевиной наиболее известен коричнево-красный $[Os(Thio)_6]Cl_3$, образование которого в растворе используется для колориметрического определения осмия. Значительно более разнообразны по типам тиомочевинные комплексы трехвалентных родия и иридия. Примерами их могут служить хорошо растворимый в воде желтый $[Rh(Thio)_6]Cl_3$ и почти нерастворимый красный $[Rh(Thio)_3Cl_3]$. Для родия и иридия довольно характерно комплексообразование также с органическими сульфидами. Интересно, что красно-коричневый $RhCl_3\cdot 3S(CH_3)_2$ в большинстве органических растворителей нерастворим, тогда как желтый $RhCl_3\cdot 3S(C_2H_5)_2$ (т. пл. 126 °С) хорошо растворим. Зависимость растворимости от длины углеводородных радикалов проявляется здесь очень ясно.

136) Сульфиты $Э_2(SO_3)_3\cdot 6H_2O$ известны для родия (белый, хорошо растворимый в воде) и иридия (желтый, малорастворимый). Были получены также различные комплексные сульфиты обоих элементов, например типов $K_3[Э(SO_3)_3(OH_2)_3]$ и $Na_3[Э(SO_3)_3(NH_3)_3]\cdot nH_2O$, где $n = 6$ (Rh) или 7(Ir). Вероятно, связь иона SO_3^{2-} с центральным атомом осуществляется в этих соединениях через серу.

137) Сульфат $Rh_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$ известен в желтой ($n = 14$) и красной ($n = 4$) формах, которые различно относятся к $BaCl_2$: из раствора желтой формы $BaSO_4$ осаждается сразу и полностью, тогда как из раствора красной медленное его осаждение начинается лишь после продолжительного стояния. Это показывает, что строение обоих кристаллогидратов существенно различно. Вероятно, оно соответствует формулам $[Rh(OH_2)_6]_2(SO_4)_3\cdot 2H_2O$ и $[(H_2O)_2SO_4RhSO_4RhSO_4(OH_2)_2]$. Оранжевые родиевые квасцы — $K[Rh(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$ и др. — ведут себя подобно желтой форме.

В отличие от соединений родия желтые $Ir_2(SO_4)_3\cdot xH_2O$ и $K[Ir(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$ более или менее легко окисляются на воздухе. Для платины были описаны соединения $H[Pt(SO_4)_2]\cdot 5H_2O$ и $K[Pt(SO_4)_2]\cdot H_2O$. Вероятно, оба они являются в действительности производными не Pt^{III}, а Pt^{II} и Pt^{IV}.

138) Комплексные оксалаты типа $K_3[Э(C_2O_4)_3]\cdot 4^1/_2H_2O$ известны для Rh (красный), Ir (желтый) и Ru (зеленый). Они хорошо растворимы в воде и очень устойчивы. Из свободных кислот описаны желтая $H_3[Ir(C_2O_4)_3]$ и темно-зеленая $H[Ru(C_2O_4)_2]\cdot 2^1/_2H_2O$. Последняя сильно парамагнитна, тогда как красная $H_2[Ru(NO)(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$ диамагнитна. Для иридия весьма характерны красные соли очень сильной кислоты $H_3[IrCl_2(C_2O_4)_2]$, которая была получена и в свободном состоянии (с $4H_2O$). Описан и относящийся к тому же типу соединений коричневый $K_3[RuCl_2(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$. Желтый $[RhPy_3(C_2O_4)Cl]$ интересен тем, что практически нерастворим ни в воде, ни в пиридине, но заметно растворяется в их смесях.

139) Подобно аналогичному соединению кобальта, бесцветные комплексные нитриты $K_2[Rh(NO_2)_6]$ и $K_3[Ir(NO_2)_6]$ малорастворимы в воде. Напротив, красный $K_2[Ru(NO_2)_5]$ и желтый $K_2[Os(NO_2)_5]$ растворимы очень хорошо. Для иридия и родия известны также смешанные нитритные производные, примерами которых могут служить желтый $K_3[Ir(NO_2)_2Cl_4]$ и бесцветный $[Ir(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$. Нейтральные комплексы — желтый $[Rh(NO_2)_3(NH_3)_3]$ и бесцветный $[Rh(NO_2)_3Py_3]$ — очень устойчивы и почти нерастворимы в воде.

140) Из простых нитратов трехвалентных платиновых металлов описан только желтый, очень гигроскопичный $Rh(NO_3)_3$. В отличие от соответствующего нитритного комплекса оранжевый $[Rh(NO_3)_3Py_3]$ очень хорошо растворим. И для родия, и для иридия известны некоторые соли комплексных катионов $[Э(NO_3)(NH_3)_5]^{2+}$. Для рутения получен легко растворимый в воде (также спирте и ацетоне) бурый диамагнитный $Ru(NO)(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (где $n = 2$ или 3).

141) Соответствующий ацетат — коричневый $Ru(NO)(CH_3COO)_2$ — нерастворим в воде, но растворяется в органических растворителях. Производящаяся от него комплексная соль $Na[Ru(NO)(CH_3COO)_3] \cdot H_2O$ растворима в воде. Оба соединения диамагнитны.

142) Для родия получен зеленый гидридоформиат $Rh(H)(HCOO)_2 \cdot 0{,}5H_2O$. В водном растворе он образует с аммиаком красный $H_3NHRh(HCOO)_2$, а с пиридином розовый $PyHRh(HCOO)_2$. Оба соединения в воде практически нерастворимы (но легко растворяются в HCOOH с образованием исходного гидридоформиата). На воздухе они устойчивы.

143) Ацетилацетонаты $Э(C_5H_7O_2)_3$ представляют собой желтые (Rh, Ir) или красные (Ru, Os) кристаллические вещества. Они плавятся около 260 °C и в вакууме способны возгоняться без разложения.

144) Циклопентадиенильные производные типа $(C_5H_5)_2ЭX$ (где X — однозарядный анион) известны для Rh и Ir. Как правило, они хорошо растворимы в воде и поэтому трудно поддаются выделению. Диссоциация $(C_5H_5)_2RhOH$ по основному типу характеризуется значением $K = 1 \cdot 10^{-3}$. Сообщалось и о получении $Rh_2(C_5H_5)_6$.

145) Окислительные потенциалы *четырехвалентных* платиновых металлов сильно зависят от природы анионов. Например, для систем $ЭX_6'' + 2e \rightleftarrows ЭX_4'' + 2X'$ они в кислой среде равны (*в*):

	ClO_4'	Cl'	Br'	I'
Pd	+1,60	1,29	0,99	0,48
Pt	+1,10	0,74	0,64	0,39

Потенциалы систем $Э^{+4} + e \rightleftarrows Э^{+3}$ в солянокислой среде составляют (*в*): +0,90 (Ru), 0,45 (Os), 1,20 (Rh), 1,02 (Ir). Из приведенных данных видно, что четырехвалентное состояние более свойственно тяжелым платиновым металлам, чем соответствующим легким. Для эффективных радиусов $Э^{4+}$ даются значения (Å): 0,65 (Ru), 0,64 (Pd), 0,67 (Os), 0,66 (Ir), 0,69 (Pt).

146) Для теплот образования окислов $ЭO_2$ даются значения 72 (Ru), 62 (Os), 66 (Ir), 41 (Pt) *ккал/моль*. Путем взаимодействия элементов при нагревании образуются только сине-черные IrO_2, RuO_2 и PtO_2 (последний окисел — под давлением кислорода в 150 *ат*). Все три двуокиси нерастворимы не только в воде, но и в большинстве кислот. Длительным нагреванием Rh_2O_3 до 800 °C под высоким давлением кислорода может быть получен и RhO_2. Термически наиболее устойчив рутениидиоксид, разлагающийся по схеме $2RuO_2 \rightleftarrows RuO_4 + Ru \rightleftarrows RuO_2 + O_2 + Ru$ лишь выше 1300 °C. Иридийдиоксид начинает отщеплять кислород выше 800 °C, а платинадиоксид ($d(PtO) = 1{,}9$ Å) — выше 570 °C. Для платины известен и подобный сурику (X § 6) черный промежуточный окисел Pt_3O_4 (теплота образования из элементов 41 *ккал/моль*), устойчивый до 700 °C. Черно-коричневый OsO_2 может быть получен обезвоживанием гидроксида $Os(OH)_4$. Мелкораздробленный осмийдиоксид легко окисляется на воздухе до тетроксида, а в атмосфере инертного газа выше 500 °C диспропорционирует по схеме $2OsO_2 = OsO_4 + Os$. В соляной кислоте он растворяется с образованием $OsCl_4$. При нагревании в атмосфере водорода все рассматриваемые окислы легко восстанавливаются до металла.

147) Сульфиды типа $ЭS_2$, а также аналогичные по составу селениды и теллуриды известны для всех платиновых металлов (может быть, кроме родия, для которого их существование сомнительно). Как правило, эти серые или черные ве-

щества получают сухим путем (например, PtS_2 из элементов при 650 °С). Для теплот образования сульфидов даются значения 48 (Ru), 24 (Os), 30 (Ir), 21 (Pt) *ккал/моль*. В воде и большинстве кислот они нерастворимы. Кристалл PtS_2 построен по типу CdI_2 (рис. XIII-69). В мелкораздробленном (и загрязненном примесями) состоянии PtS_2 осаждается при действии H_2S на раствор $PtCl_4$.

148) Гидроксиды четырехвалентных платиновых металлов представляют собой практически нерастворимые в воде аморфные осадки следующих цветов:

$Ru(OH)_4$	$Rh(OH)_4$	$Pd(OH)_4$	$Os(OH)_4$	$Ir(OH)_4$	$Pt(OH)_4$
черный	темно-зеленый	темно-красный	черный	темно-синий	красно-коричневый

Лучше других изучены производные палладия и платины.

149) Гидроксид четырехвалентного палладия осаждается при действии щелочей на растворы красных комплексных хлоридов $M_2[PdCl_6]$. Тотчас после осаждения он растворим в кислотах и концентрированном NaOH. Будучи сильным окислителем, $Pd(OH)_4$ медленно разлагается уже при обычных условиях, а при нагревании до 200 °С нацело переходит в PdO.

150) Цвет гидрата $PtO_2 \cdot nH_2O$ изменяется от желтоватого ($n = 4$) через желтый (3) и коричневый (2) к почти черному (1). Форма с $n = 2$, т. е. $Pt(OH)_4$, устойчива при хранении над серной кислотой, а при нагревании начинает терять воду лишь выше 120 °С. Форма с $n = 1$, т. е. H_2PtO_3, нерастворима в соляной кислоте. Ее обезвоживание нагреванием сопровождается отщеплением не только воды, но и части кислорода.

151) Золотисто-желтый $K_2[Pt(OH)_6]$ начинает разлагаться лишь выше 160 °С. Он растворим в воде с сильно щелочной реакцией, что обусловлено слабостью кислотных свойств $H_2[Pt(OH)_6]$ (которая в свободном состоянии представляет собой желтоватый гель). Из других ее солей следует отметить нерастворимый в воде бледно-желтый платинат серебра — $Ag_2[Pt(OH)_6]$.

152) Сухим путем (спеканием исходных веществ при 1000—1500 °С) были получены соли Ca, Sr и Ba, производящиеся от гидроокисей четырехвалентных Ru, Rh, Ir, Pt. Составы их отвечают формулам MEO_3, M_2EO_4 и M_4EO_6. Рентгеноструктурное исследование Sr_2IrO_4 показало, что вещество это является индивидуальным соединением, а не простым сплавом (ср. IX § 3 доп. 51).

153) Из *галидов* $EГ_4$ для всех платиновых металлов известны лишь фториды, которые могут быть получены из элементов при нагревании (иногда лишь под повышенным давлением фтора). Эти твердые при обычных условиях соединения имеют следующие цвета:

RuF_4	RhF_4	PdF_4	OsF_4	IrF_4	PtF_4
желтый	красный	красный	желтый	желтый	коричневый

С водой они более или менее бурно взаимодействуют, подвергаясь в конечном счете полному гидролизу. Исключением является PdF_4, энергично окисляющий воду.

154) Интересен способ образования платина-тетрафторида при 200—250 °С по схеме $2PtCl_2 + 4HF = 4HCl + Pt + PtF_4$. Такой ход процесса обусловлен несуществованием ди- и трифторида платины (в отличие от палладия). Осмийтетрафторид плавится при 230 °С, а возгонка или термическое разложение других тетрафторидов происходит без их предварительного плавления. Магнитные свойства определены для PtF_4 (диамагнитен), RuF_4 ($M_{эфф} = 3{,}0$) и RhF_4 ($M_{эфф} = 1{,}1$).

155) Другие галиды $EГ_4$ характерны для платины. Их теплоты образования из элементов равны 54 (Cl), 34 (Br) и 10 (I) *ккал/моль*. Для коричневой $PtCl_4$ найдено строение тетраэдра с атомом платины в центре [d(PtCl) = 2,26 Å]. Оба других галида имеют более темную окраску. Растворение их в воде обусловлено образованием

аквокислот типа $H_2[PtГ_4(OH)_2]$, причем по ряду Cl—Br—I растворимость уменьшается. Кипячением золотисто-желтого раствора $H_2[PtCl_4(OH)_2]$ с водой можно получить $Pt(OH)_4$.

156) Из тетрагалидов остальных платиновых металлов наиболее устойчивы черные $OsCl_4$ и $OsBr_4$. Оба они могут быть получены взаимодействием элементов около 500 °С (в случае брома — под давлением). Хлорид способен возгоняться в вакууме, а при взаимодействии с водой образует желтый раствор (вследствие гидролиза чернеющий). Бромид нерастворим в воде, а при нагревании в вакууме около 350 °С переходит в $OsBr_3$. Иодид четырехвалентного осмия не получен. Давление диссоциации $IrCl_4$ при обычной температуре достигает 5 *атм*, а $RuCl_4$ устойчив лишь ниже —30 °С.

157) Восстановлением OsO_4 посредством концентрированной HCl был получен оксохлорид $O(OsCl_3)_2$. Аналогичное соединение известно и для рутения.

158) Комплексные галиды четырехвалентных платиновых металлов отвечают типу $M_2[ЭГ_6]$. Фториды и хлориды известны для всех них, тогда как бромиды и иодиды — лишь для некоторых. Цвета и магнитные характеристики ($M_{эфф}$) лучше изученных солей калия (в случае хлорида родия — Cs) сопоставлены ниже:

Фториды						Хлориды					
Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
желтый	желтый	желтый	оранжевый	красный	желтый	красный	зеленый	красный	красный	красный	желтый
3,0	1,7	диа	1,35	1,42	диа	3,07	1,7	диа	1,44	1,65	диа

Строение ионов $[ЭГ_6]^{2-}$ отвечает правильному октаэдру с атомом Э в центре. Расстояния d(ЭF) определены для Rh (1,96), Pd (1,89) и Pt (1,91 А).

159) Общее отношение рассматриваемых фторидов к воде определяется тем, что сродство $Э^{+4}$ к OH^- больше, чем к F^-. Поэтому получают их только сухим путем (действием F_2 на исходные вещества), а при взаимодействии с водой все они подвергаются гидролизу. Последний протекает более или менее медленно у Os, Ir, Pt, Ru и очень бурно (с одновременным восстановлением металлов до трех- или двухвалентного состояния) у Rh и Pd. Для растворимости в воде при 25 °С некоторых солей H_2PtF_6 (которая была получена и в свободном состоянии) даются следующие значения (*г/л*): 205 (Na), 7,5 (K), 2,8 (Rb), 4,8 (Cs), 73 (NH_4).

160) Так как сродство $Э^{+4}$ к Cl^- больше, чем к OH^-, комплексы $M_2[ЭCl_6]$ могут быть получены окислением соответствующих производных более низкой значности хлором в водной среде. Труднее всего это осуществляется у родия: малорастворимый зеленый $Cs_2[RhCl_6]$ может быть получен взаимодействием розового $Cs_3[RhCl_6]$ с нитратом четырехвалентного церия в насыщенной хлором азотнокислой среде. Он является очень сильным окислителем и частично отщепляет хлор уже при контакте с водой.

161) Наиболее практически важны комплексные хлориды платины. Сама хлороплатиновая кислота выделяется в виде коричнево-красного кристаллогидрата $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$. Она является сильной двухосновной кислотой и хорошо растворима не только в воде, но также в спирте и эфире. При введении в водный раствор $H_2[PtCl_6]$ ионов Ag^+ осаждается не AgCl, а светло-бурый хлороплатинат серебра — $Ag_2[PtCl_6]$. Последнее обстоятельство наглядно показывает, насколько мала и растворе концентрация ионов Cl', т. е. насколько устойчив комплексный анион $[PtCl_6]''$. Для d(PtCl) в нем дается значение 2,32 А.

162) Тем не менее в растворе все же идет взаимодействие с водой по схеме $[PtCl_6]'' + H_2O \rightleftharpoons [PtCl_5OH_2]' + Cl'$. Для константы равновесия этой реакции ($K = [PtCl_5OH_2'][Cl']/[PtCl_6'']$) было найдено значение $3\cdot 10^{-2}$. Ион $[PtCl_5OH_2]'$ является слабой одноосновной кислотой ($K = 3\cdot 10^{-4}$) и переводится щелочью в ион $[PtCl_5OH]''$. Дальнейшим добавлением щелочи можно осуществлять последовательное замещение в анионе Cl^- на OH^- и получать промежуточные между $M_2[PtCl_6]$ и $M_2[Pt(OH)_6]$ формы типа $M_2[Pt(OH)_nCl_{6-n}]$. Из них не получены только производные с $n = 3$.

163) Хлороплатинаты имеют обычно желтую окраску. Растворимость некоторых из них в воде сопоставлена ниже (вес.%):

	0	10	20	30	40	60	80	100° C
K_2PtCl_6	0,48	0,60	0,77	0,99	1,34	2,39	3,58	4,79
Rb_2PtCl_6	0,014	0,020	0,028	0,040	0,057	0,10	0,18	0,33
Cs_2PtCl_6	0,005	0,006	0,009	0,012	0,016	0,029	0,052	0,091
$(NH_4)_2PtCl_6$ . . .	0,29	0,37	0,50	0,63	0,81	1,42	2,12	3,26

По малой растворимости соли рубидия и цезия похожи на хлораураты (рис. XIII-34). Интересно, что силовая константа связи Pt—Cl в хлороплатинатах щелочных металлов с ростом радиуса катиона (т. е. по мере уменьшения энергии кристаллической решетки) линейно снижается от 1,83 до 1,75.

164) Красная $H_2[PtBr_6]\cdot 9H_2O$ и черная $H_2[PtI_6]\cdot 9H_2O$ по свойствам близки к хлороплатиновой кислоте. В растворах, одновременно содержащих Cl' и I', устанавливается равновесие по суммарной схеме: $[PtCl_6]'' + 6I' \rightleftarrows [PtI_6]'' + 6Cl'$. Добавление к раствору $H_2[PtCl_6]$ какого-нибудь иодида вызывает смещение этого равновесия вправо, что сопровождается изменением окраски жидкости от желтой к темно-красной или, при очень малых концентрациях, от почти бесцветной к розовой. Реакция настолько чувствительна, что ею можно пользоваться для открытия платины.

165) Из производных других платиновых металлов наиболее важен малорастворимый в воде (1:100) красновато-черный $(NH_4)_2IrCl_6$. Выше 200 °C он разлагается до металла, что может быть использовано для получения чистого иридия. Своим необычным координационным числом 8 интересен красный этиленовый комплекс $K_2[IrCl_6(C_2H_4)_2]\cdot 3H_2O$. Интересна также диамагнитная коричневая соль состава $K_2[Ru(OH)Cl_5]$. Рентгеноструктурное исследование показало, что она димерна и $d(RuRu) = 3{,}60$ Å. По принятой для уточнения параметров модели (ср. XII § 2 доп. 30) кристалл слагается из ионов $[Cl_5RuORuCl_5]^{4-}$ [с $d(RuCl) = 2{,}34$ Å], ионов калия и молекул воды. Так как группа RuORu должна быть линейна, а $d(RuO) = 1{,}80$ Å очень мало, природа связи рутения с кислородом остается неясной. Имея в виду, что положение атомов кислорода непосредственно не фиксировано, отнюдь не исключена иная модель — с двумя мостиковыми гидроксильными группами между атомами рутения. Это относится и к аналогичному по составу комплексу рения [$d(ReRe) = 3{,}72$ Å].

166) Были описаны также некоторые продукты присоединения к молекулам $ЭГ_4$ молекул других галидов — $PtF_4\cdot 2SeF_4$, $2PtF_4\cdot SeF_4$, $2RhF_4\cdot SeF_4$, $PtF_4\cdot 2BrF_3$, $PtCl_4\cdot 2PCl_5$, $IrCl_4\cdot 2PCl_3$. Сюда же можно отнести темно-синий $IrF_4\cdot 2SO_3$.

167) Нитрозогалиды четырехвалентных платиновых металлов особенно характерны для рутения. Красный $Ru(NO)Cl_3\cdot 5H_2O$ хорошо растворим в воде, черный бромид хуже, а черный иодид малорастворим. При действии на раствор $Ru(NO)Cl_3$ щелочи осаждается коричневый $Ru(NO)(OH)_3$, растворимый как в избытке щелочи, так и в разбавленных кислотах. Для рутения и осмия известны также нитрозогалиды типа $Э(NO)Cl_3L_2$, где L — нейтральный лиганд.

168) Из диамагнитных комплексов типа $M_2[Ru(NO)Г_5]$ лучше других изучен розовый (в крупных кристаллах черный) $K_2[Ru(NO)Cl_5]$. Соль эта хорошо растворима в воде (120 *г/л* при 25 °C), причем ее красный раствор очень устойчив. То же относится и к красному $K_2[Os(NO)Cl_5]$. Для октаэдрического иона $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ найдены следующие параметры: $d(RuCl) = 2{,}37$, $d(RuN) = 1{,}80$ Å, $\angle RuNO = 171°$, $d(NO) = 1{,}09$ Å, $\omega(NO) = 1919$ *см*$^{-1}$. По другим данным, $\omega(NO) = 1614$ *см*$^{-1}$ и связь Ru с NO осуществляется через атом кислорода. В аналогичном по составу зеленом диамагнитном $K_2[Pt(NO)Cl_5]$ найдено $\omega(NO) = 1711$ *см*$^{-1}$. Для палладия известен малоустойчивый диамагнитный $Pd(NO)_2Cl_2$, имеющий структуру тетраэдра с атомом Pd около центра. Существование аналогичного по составу нитрозохлорида отмечалось и для платины.

169) Комплексные цианиды наиболее характерны для платины. Помимо давно известных тетрацианидов типа $M^I_2[Pt(CN)_4Г_2]$, где Г — Cl, Br, I, получены отдельные представители пентацианидов $M^I_2[Pt(CN)_5Г]$ и гексацианидов. Желтоватый $K_2[Pt(CN)_6]$

вполне устойчив (начинает разлагаться лишь при 395 °С) и хорошо растворим в воде (80 *г/л* при 20 °С). Для силовых констант связей в ионе $[Pt(CN)_6]^{2-}$ даются значения $\kappa(PtC) = 2{,}9$ и $\kappa(CN) = 17{,}5$. Получена и бесцветная $H_2[Pt(CN)_6]\cdot 2H_2O$, хорошо растворимая в воде и являющаяся сильной двухосновной кислотой. Для палладия был синтезирован $K_2[Pd(CN)_6]$ (устойчивый до 160 °С), а для рутения, осмия и платины известны нитрозоцианиды типа $K_2[Э(NO)(CN)_5]$.

170) Для платины известны взрывчатые комплексные азиды типа $M_2^I[Pt(N_3)_6]$. Карминово-красный комплексный роданид $K_2[Pt(SCN)_6]\cdot 2H_2O$ хорошо растворим в воде. При действии на его раствор солей серебра осаждается оранжево-красный $Ag_2[Pt(SCN)_6]$. Образование комплексных роданидов в растворе отмечалось и для Os^{IV}, но выделены они не были.

171) Бледно-желтый (по другим данным — зеленый) комплексный нитрит $K_2[Pt(NO_2)_6]$ может быть получен взаимодействием $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с жидкой N_2O_4. Он диамагнитен, довольно хорошо растворим в воде и при обычных условиях не реагирует с восстановителями. Известны все промежуточные формы между ним и $K_2[PtCl_6]$, кроме $K_2[PtCl(NO_2)_5]$. Для смешанного нитритного комплексного соединения рутения — $Na_2[Ru(NO_2)_4(NO)(OH)]\cdot 2H_2O$, содержащего группы NO и OH в транс-положении друг к другу, даются следующие параметры: $d(Ru—NO_2) = 2{,}08$, $d(Ru—NO) = 1{,}75$, $d(Ru—OH) = 1{,}95$, $d(NO) = 1{,}13$ Å (в NO) или 1,21 Å (в NO_2), $\angle ONO = 119°$.

172) Из нитратов четырехвалентных платиновых металлов получен [взаимодействием $Pd(NO_3)_2$ с N_2O_5] только коричневый диамагнитный $Pd(NO_3)_4$. Его желтый водный раствор не окисляет Fe^{++}, но количественно окисляет I^-.

173) Шире представлены нитрозонитраты, наиболее характерные для рутения. Темно-красный $Ru(NO)(NO_3)_3\cdot 4H_2O$ был получен восстановлением азотнокислого раствора RuO_4 окисью азота. При 50 °С в вакууме он переходит в $[Ru(NO)(NO_3)_3(OH_2)_2]$, который при 150 °С разлагается до RuO_2. Известны также темно-красный $K[Ru(NO)(NO_3)_4OH_2]$ и коричневый $[(NO_3)_2(NO)RuORu(NO)(NO_3)_2]$. Смешанные диамагнитные комплексы типа $K_2[Э(NO)(NO_2)_4NO_3]$ известны для Pt (желтый) и Pd (красный). Получен (но в чистом виде не выделен) и черный $[Pd(NO)_2(NO_3)_2]$.

174) Комплексные сульфиты характерны для осмия. Описаны бесцветные $Na_8[Os(SO_3)_6]$ и $K_6H_2[Os(SO_3)_6]$, а также некоторые смешанные соли, например бесцветные $M_6[Os(SO_3)_5OH_2]$, где M — Na, K, фиолетовая $Na_6[Os(SO_3)_4(OH)_2]$ и желтая $Na_6[Os(SO_3)_4Cl_2]$. Для платины известны очень нестойкие коричневые соли типа $M_2[Pt(SO_3)_2(OH)_2]$, где M — Na, K.

175) Из комплексных оксалатов для платины известны легко растворимые в воде желтые соли $M_2[Pt(C_2O_4)_2Cl_2]$, где M — Na, K, и красная $K_2[PtO(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$. Для иридия был получен очень нестойкий красный $Cs_2[Ir(C_2O_4)Cl_4]$ а для рутении — черный аморфный $K_2[Ru(C_2O_4)_3]$.

176) Аммиачные комплексы четырехвалентной платины известны по всему ряду структурных типов:

$[Pt(NH_3)_6]X_4$ $[PtX(NH_3)_5]X_3$ $[PtX_2(NH_3)_4]X_2$ $[PtX_3(NH_3)_2]X$ $[PtX_4(NH_3)_2]$ $M[PtX_5(NH_3)]$

где X и M — однозарядные анион и катион соответственно. Полностью ряд представлен более или менее растворимыми в воде желтыми хлоридами. Производные других анионов получены не для всех его членов. Был описан также зеленый диамагнитный $[PtCl(NO)(NH_3)_4]Cl_2$. Бесцветный и малорастворимый в воде $[Pt(NH_3)_6](OH)_4$ является сильным основанием. В его октаэдрическом катионе $d(PtN) = 2{,}01$ Å. Константа диссоциации иона $[Pt(NH_3)_6]SO_4^{\cdot\cdot}$ равна $3\cdot 10^{-4}$, т. е. SO_4^{2-} связан с комплексным катионом довольно прочно. Интересны соли катионов $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]^{2+}$ и $[Pt(NH_3)_4NH_2Ag]^{4+}$, а также желтая соль суммарного состава $Pt_2(NH_3)_6Cl_7NH_2$, которой отвечает, по-видимому, структура $[(NH_3)_4ClPtNH_2PtCl(NH_3)_4]Cl_5$. Помимо аммиачных известны некоторые этилендиаминовые и пиридиновые комплексы тех же структурных типов. Примерами могут служить бесцветный $[PtEn_3]Cl_4$ и желтый $[PtCl_4Py_2]$.

177) Некоторые аммиачные комплексы характерны также для четырехвалентного

рутения. Гексаммин его не получен, но известен ряд солей диамагнитного пентамминового катиона $[Ru(NO)(NH_3)_5]^{3+}$, для которого даются следующие параметры: d(Ru—NO) = 1,80 Å, ∠RuNO = 167°, d(NO) = 1,11 Å, ω(NO) = 1922 $см^{-1}$. Этот оранжевый катион в кислой среде настолько устойчив, что при обычной температуре не разрушается даже концентрированной серной кислотой. Щелочи переводят его в желтый тетраммиановый катион $[Ru(NO)(OH)(NH_3)_4]^{2+}$, для которого известны не только соли различных анионов, но и некоторые продукты замещения гидроксильной группы. Примерами могут служить оранжево-красный $[Ru(NO)Cl(NH_3)_4]Cl_2$ и оранжевый $[Ru(NO)OH_2(NH_3)_4]Cl_3$. Последнее соединение имеет характер слабой кислоты.

178) Из аминных комплексов других четырехвалентных платиновых металлов известны лишь немногие. Примерами могут служить желтый малорастворимый в воде $[PdCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ и почти нерастворимый фиолетовый $[IrCl_4Py_2]$. Последний по окислительным свойствам подобен свободному брому (в частности, окисляет NH_4OH до N_2). Интересны этилендиаминовые комплексы осмия — розовый $[Os(En^-)_2En]Br_2$ и зеленый $[OsEn^-(En)_2]Br_3$, где En^- — $NH_2CH_2CH_2NH^-$.

179) *Пятивалентные* платиновые металлы представлены главным образом фторидами. Из простых фторидов EF_5 известны:

	RuF_5	RhF_5	OsF_5	IrF_5	PtF_5
Цвет	зеленый	красный	синий	желтый	красный
Температура плавления, °С	87	96	70	105	80

Лучше других изучен RuF_5, теплота образования которого из элементов равна 213 *ккал/моль*, а парамагнетизм определяется значением $M_{эфф}$ = 3,5. Кристалл этого вещества слагается из тетрамеров, строение которых показано на рис. XIV-53. Чем вызвано различие ядерных расстояний FRu(1) и FRu(2), а также отдельных углов RuFRu (127° и 137°) в совершенно однотипных частях общей структуры — не ясно. Вероятно, оно обусловлено общей компоновкой кристалла, т. е. влиянием отдельных тетрамеров друг на друга при их совместной упаковке в кристаллическую решетку. Однако возможна и другая причина — неправильность избранной модели (ср. доп. 165).

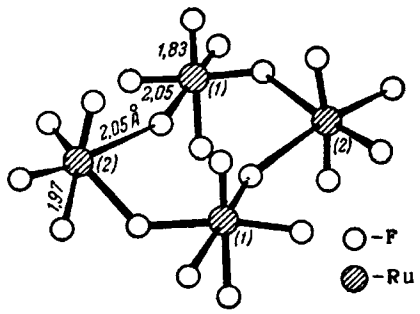


Рис. XIV-53. Схема строения $(RuF_5)_4$.

Все рассматриваемые пентафториды мало устойчивы, довольно летучи и являются сильными окислителями. Относительно наименее выражено это свойство у OsF_5 ($M_{эфф}$ = = 2,1), а наиболее — у PtF_5 (которая окисляет даже BrF_3).

180) Из оксофторидов пятивалентных платиновых металлов описан светло-коричневый $PtOF_3$, полученный фторированием PtO_2 при 200 °С. Он нелетуч и медленно разлагается во влажном воздухе.

181) Комплексные фториды известны для всех пятивалентных платиновых металлов, кроме палладия. Простейшими из них являются соли щелочных металлов типа $M[EF_6]$. Наиболее слабо — только красно-коричневой солью цезия — представлен родий. Производные Pt имеют желтую окраску, а остальных платиновых металлов бесцветны. Они охарактеризованы значениями $M_{эфф}$, равными в среднем 3,7 (Ru), 3,2 (Os), 1,2 (Ir) и 0,9 (Pt). Разложение их водой медленнее всего протекает в случае осмия. Для октаэдра OsF_6^- найдено d(OsF) = 1,82 Å.

182) Подобную $M[EF_6]$ структуру имеют, вероятно, оранжевые $ClF_3 \cdot PtF_5$ (т. пл. 170 °С) и $IF_5 \cdot PtF_5$ (т. пл. 140 °С). Оба они парамагнитны и бурно разлагаются водой. Известны также $SF_4 \cdot IrF_5$ (т. пл. 125 °С) и $BrF_3 \cdot RuF_5$.

183) Соединения XeF_2 с фторидами EF_5 (где Э — Pt, Ru, Os, Ir) известны трех составов: $2XeF_2 \cdot EF_5$, $XeF_2 \cdot EF_5$ и $XeF_2 \cdot 2EF_5$ (кроме Os). Они представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся в интервале температур приблизительно от 50 до

150 °C. Для XeF_4 подобные соединения не получены, а кристалл $XeF_6 \cdot PtF_5$ построен из ионов $[XeF_5]^+[PtF_6]^-$. Ион $[XeF_5]^+$ имеет строение квадратной пирамиды со средним $d(XeF) = 1{,}85$ Å, причем атом ксенона лежит на 0,34 Å ниже плоскости основания и соединен слабыми связями (2,52 и 2,65 Å) с двумя ближайшими атомами фтора октаэдра $[PtF_6]^-$, в котором $d(PtF) = 1{,}89$ Å. Известно и аналогичное по составу соединение XeF_6 с IrF_5.

184) Других производных пятивалентных платиновых металлов описано очень мало. При медленном нагревании $Ru_2(CO)_8$ с NO до 190 °C под давлением (320 *ат*) образуются красные кристаллы $Ru(NO)_5$. Длительной обработкой мелкораздробленного осмия смесью хлора с воздухом при 700 °C был получен очень гигроскопичный оксохлорид $O(OsCl_4)_2$. Для осмия известен и черный парамагнитный ($M_{эфф} = 1{,}7$) этилендиаминовый комплекс $[Os(En^-)_2En]I_2 \cdot 3H_2O$ (ср. доп. 178), а для иридия — коричневый диамагнитный $K[Ir(NO)Br_5]$, растворимый в воде и ряде органических растворителей. Для родия получены Rh_2S_5, а также аналогичные по составу селенид и теллурид.

185) Для шестивалентных платиновых металлов наиболее общей формой существования являются ф т о р и д ы:

	RuF_6	RhF_6	OsF_6	IrF_6	PtF_6
Цвет	коричневый	красный	желтый	желтый	черный
Температура плавления, °C	54	70	33	44	61

Эти очень летучие [т. кип. 47 (Os), 54 (Ir), 69 °C (Pt)] и малоустойчивые вещества могут быть получены взаимодействием элементов. Например, синтез PtF_6 (и парах красного) был осуществлен при 1000 °C с быстрым охлаждением продуктов реакции до температуры жидкого азота. Наиболее неустойчив RhF_6, самопроизвольно разлагающийся по схеме $2RhF_6 = 2RhF_5 + F_2$ уже при обычной температуре. Аналогичный распад других гексафторидов идет либо медленнее, либо лишь при нагревании.

186) Молекулы EF_6 имеют строение октаэдра с атомом платинового металла в центре. Все рассматриваемые фториды являются очень сильными окислителями (в частности, окисляют воду). Известно, например, что при 60 °C иридийгексафторид восстанавливается свободным хлором (по схеме: $IrF_6 + Cl_2 = IrF_4 + 2ClF$), а PtF_6 легко окисляет BrF_3 до BrF_5. Сродство к электрону гексафторидов Os, Ir и Pt оценивается соответственно в 120, 140 и 160 *ккал/моль*. Вероятно, у RuF_6 оно примерно такое же, а у RhF_6 даже несколько выше. Для обоих этих фторидов известны производные ксенона, аналогичные платиновому (доп. 189).

187) Несколько лучше других изучен OsF_6, для которого известны $d(OsF) = 1{,}83$ Å, $\varkappa(OsF) = 4{,}9$, $M_{эфф} = 1{,}50$ и тройная точка (33,4 °C и 475 *мм рт. ст.*). Этот фторид дает яркий пример уточнения экспериментальных данных. В 1913 г. были впервые получены два летучих фторида осмия, описанные как OsF_6 и OsF_8. Так и считалось до 1958 г., когда выяснилось, что в действительности они отвечают формулам OsF_5 и OsF_6. Таким образом, 45 лет фигурировавший в научной литературе OsF_6 на самом деле никогда не существовал. Подобные случаи «закрытия» ранее описанных соединений встречаются не так уж редко (см., например, XI § 4 доп. 49). В частности, под сомнением находится существование бесцветного кристаллического K_2RuF_8.

188) Из продуктов взаимодействия EF_6 с различными веществами наиболее интересны производные молекулярного кислорода и ксенона. Красные кристаллы $O_2[PtF_6]$ могут быть получены прямым взаимодействием сухого O_2 с PtF_6 при обычных условиях. Кислород в данном случае окисляется, т. е. играет необычную для него роль восстановителя. В вакууме выше 90 °C эти кристаллы возгоняются, а в запаянной трубке плавятся при 219 °C. Для структурных параметров молекулы найдены значения $d(PtF) = 1{,}74$ Å (по другим данным — 1,82 Å) и $d(OO) = 1{,}13$ Å. Вещество парамагнитно ($M_{эфф} = 2{,}57$), бурно реагирует с водой и является одним из сильнейших известных окислителей.

189) Исходя из близости ионизационных потенциалов O_2 (12,2 *в*) и Xe (12,1 *в*)

было предположено, что в реакцию с PtF_6 сможет вступать и ксенон. Поставленный для проверки этого предположения опыт привел к образованию твердого оранжевого $Xe[PtF_6]$, способного возгоняться в вакууме и разлагаемого водяным паром по схеме: $2Xe[PtF_6] + 6H_2O = 2Xe + 12HF + 2PtO_2 + O_2$. Этот синтез (Бартлетт, 1962 г.) пробил первую брешь в укоренившемся представлении о нерушимости внешнего электронного октета атомов и положил начало развитию химии инертных газов (VII § 1 доп. 12). Несколько позже выяснилось, что может существовать также желтый $Xe[PtF_6]_2$ и обычно образуется смесь обоих веществ с их относительным содержанием, зависящим от условий опыта.

190) Из оксофторидов получен только бесцветный $RuOF_4$ (т. пл. 115 °С). Следует отметить, что описанный ранее $PtOF_4$ был затем идентифицирован как $O_2[PtF_6]$ (доп. 188). Известен также коричневый $OsOCl_4$ (т. пл. 32 °С). Он растворим в органических растворителях, а под действием воды подвергается гидролизу и диспропорционированию на OsO_4 и OsO_2.

191) При электролизе раствора $Pt(OH)_4$ в KOH с сильно охлаждаемым анодом на нем выделяется осадок состава $3PtO_3 \cdot K_2O$. Осторожной его обработкой разбавленной уксусной кислотой была получена красно-коричневая трехокись платины (PtO_3). Окисел этот чрезвычайно неустойчив и медленно отщепляет один атом кислорода уже при обычной температуре. Из разбавленной соляной кислоты он выделяет хлор с одновременным образованием $H_2[PtCl_6]$. Для остальных платиновых металлов триоксиды не получены, но летучесть Ru, Os, Ir в токе кислорода при 800—1500 °С связана, по-видимому, с их образованием (Rh и Pt летят в форме $ЭO_2$). Для иридия описаны отвечающие составу $IrЭ_3$ сульфид, селенид и теллурид.

192) Из кристаллов и осмата, и рутената калия вода удаляется лишь около 200 °С (в атмосфере индифферентного газа). Обе соли легкорастворимы в воде. Растворы их содержат, по-видимому, различные анионы — RuO_4'' и $[OsO_2(OH)_4]''$.

193) Подкисление растворов осматов ведет к одновременному образованию OsO_4 и OsO_2. В этом отношении осматы похожи на манганаты. Помимо солей для осмиевой кислоты известен ряд органических производных (главным образом — сложных эфиров). Производятся они не только от обычной формы H_2OsO_4, но и от более гидратированных — H_4OsO_5 и H_6OsO_6.

194) Рентгеноструктурное изучение осмата калия показало, что его следует формулировать как $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Октаэдрический анион этой соли образован квадратом из гидроксильных групп [d(OsO) = 2,03 А] и линейной осмильной группой O=Os=O [d(OsO) = 1,77 А]. Последнюю содержат также производные типа $M^I_2[OsO_2X_4]$, представителем которых может служить красный $K_2[OsO_2Cl_4] \cdot 2H_2O$ [d(OsO) = 1,75, d(OsCl) = 2,38 А]. Менее устойчивы соли типа $M^I_2[OsO_3X_2]$, например желтый $(NH_4)_2[OsO_3Cl_2]$. Водой и те и другие соли гидролизуются с осаждением черной $OsO_2(OH)_2$. Черные производные типа $M^I_2[RuO_2Cl_4]$, где M — Cs, Rb, известны также для рутения. Был описан и коричневый $RuO(SO_4)_2$.

195) Для шестивалентного осмия довольно характерны некоторые азотные производные. Простейшим из них по составу является зеленоватый пиридиновый комплекс OsO_3Py_2. Представителем катионных комплексов типа $[OsO_2(NH_3)_4]X_2$ может служить малорастворимый в воде желтый $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$. Описано также этилендиаминовое производное состава $[Os(En^-)_4]I_2 \cdot 3H_2O$ (ср. доп. 184). Для анионных комплексов характерен тип $M_2[OsNCl_5]$, где M — K, Rb, Cs, NH_4.

196) Рентгеноструктурно был изучен красный диамагнитный $K_2[OsNCl_5]$. По данным двух почти одновременно проведенных исследований в его октаэдрическом анионе для четырех хлоров квадратной плоскости d(OsCl) = 2,36 А, но для расстояний на оси N—Os—Cl значения сильно расходятся: d(OsN) = 1,73 или 1,61 А и d(OsCl) = 2,50 или 2,61 А. Случай этот может служить хорошим примером возможной неоднозначности структурных определений (XII § 2 доп. 25).

197) При анодном окислении соединений родия в хлорнокислой среде получается фиолетовая жидкость, содержащая, по-видимому, H_2RhO_4. Отвечающая этой кислоте

синяя соль калия образуется, вероятно, при окислении хлором раствора $Rh(OH)_3$ в крепком KOH, но затем распадается.

198) Производные платиновых металлов, отвечающие их *семивалентному* состоянию, известны только для рутения и осмия. При осторожном пропускании хлора в красный раствор K_2RuO_4 последний меняет окраску на зеленую вследствие образования п е р р у т е н а т а калия — $KRuO_4$. По мере охлаждения нагревшегося в процессе реакции раствора из него выделяются черные кристаллы малорастворимого $KRuO_4$. В тетраэдрическом анионе этой соли $d(RuO) = 1{,}79$ Å. Нагревание $KRuO_4$ выше 200 °C вызывает переход его в K_2RuO_4. Тот же результат дает и обработка $KRuO_4$ раствором щелочи. Напротив, при подкислении раствора K_2RuO_4 последний распадается с образованием RuO_2 и $KRuO_4$. Рутенаты и перрутенаты стоят, следовательно, в таком же отношении друг к другу, как манганаты и пермanганаты. Для потенциала перехода $RuO_4' + e \rightleftarrows RuO_4''$ дается значение $+0{,}59$ *в*.

199) Путем быстрого охлаждения жидким воздухом продукта взаимодействия осмия с фтором (300—400 *ат*, 500—600 °C) был получен OsF_7. Молекула его имеет строение пентагональной бипирамиды. Это бледно-желтое вещество распадается на OsF_6 и фтор уже выше —100 °C.

200) Более устойчив получаемый фторированием OsO_2 парамагнитный $OsOF_5$ ($M_{эфф} = 1{,}47$). Он представляет собой летучее зеленое вещество (т. пл. 59, т. кип. 101 °C), устойчивое в сухом воздухе, но разлагаемое водой. Описывались также полученные спеканием K_2OsO_4 с перекисями некоторых металлов вещества, по составу отвечающие солям анионов $[OsO_6]^{5-}$ и $[OsO_5]^{3-}$, но в их индивидуальной природе нет уверенности (ср. IX § 3 доп. 51).

201) Для окислительных потенциалов *восьмивалентных* рутения и осмия даются следующие значения (*в*): $+1{,}00$ ($Ru^{+8} + e \rightleftarrows Ru^{+7}$), $+1{,}4$ ($Ru^{+8} + 4e \rightleftarrows Ru^{+4}$), $+0{,}96$ ($Os^{+8} + 4e \rightleftarrows Os^{+4}$), $+0{,}85$ ($Os^{+8} + 8e \rightleftarrows Os^{0}$). Теплоты образования RuO_4 (т. пл. 25 °C) и OsO_4 (т. пл. 41 °C) равны соответственно 57 и 93 *ккал/моль*. Молекулы обоих тетроксидов представляют собой тетраэдры с атомом платинового металла в центре. Для диамагнитного OsO_4 известны $d(OsO) = 1{,}74$ Å и $\kappa(OsO) = 8{,}0$. Для RuO_4 дается $\kappa = 6{,}7$. Критическая температура осмийтетроксида равна 405 °C при критическом давлении 170 *атм*. Следует отметить, что малоустойчивые в обычных условиях RuO_4 и OsO_4 при высоких температурах (порядка 1000 °C) становятся устойчивыми. Потенциалы ионизации обеих молекул равны соответственно 12,3 и 13,0 *в*.

202) Обе четырехокиси летучи с водяным паром. В водных растворах они ведут себя как очень слабые амфотерные электролиты с преобладанием кислотных свойств. Для констант кислотной диссоциации даются значения $K_1 = 7 \cdot 10^{-12}$ (Ru) или $K_1 = 1 \cdot 10^{-12}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-15}$ (Os), а диссоциация по основному типу в случае рутения оценивается значением $K_1 = 6 \cdot 10^{-15}$. Следует отметить, что равновесия $ЭO_4 + nH_2O \rightleftarrows ЭO_4 \cdot nH_2O$ очень сильно смещены влево и поэтому истинные значения констант диссоциации гидратированных форм тетроксидов должны быть выше (ср. X § 1 доп. 47). Водный раствор RuO_4 (растворимость 20 *г/л*) довольно быстро разлагается. Интересна значительно более высокая растворимость RuO_4 и OsO_4 в органических жидкостях по сравнению с водой. Например, 100 *г* CCl_4 при 25 °C растворяют 375 *г* OsO_4, тогда как 100 *г* воды при тех же условиях — только 7 *г*. Коэффициент распределения (VII § 4 доп. 13) RuO_4 между CCl_4 и водой равен 58.

203) Соляной кислотой RuO_4 восстанавливается до $RuCl_3$, причем в концентрированной кислоте первоначально образуются нестойкие RuO_2Cl_2 и $RuCl_4$. На OsO_4 разбавленная HCl не действует, а концентрированная переводит четырехокись осмия в $OsCl_4$. Для разделения обоих элементов важно различное отношение их тетроксидов к азотной кислоте: под ее действием RuO_4 переходит в нелетучие продукты, а OsO_4 не изменяется и может быть отогнан. Со слегка подкисленным раствором калийиодида OsO_4 дает интенсивное зеленое окрашивание, обусловленное, по-видимому, образованием $H[OsI_5OH_2]$ или $H_2[OsI_5OH]$. Разбавленные щелочи на OsO_4 заметно не действуют, а концентрированные образуют с ней окрашенные в цвета от желтого до красно-корич-

невого кристаллнческне продукты прнсоединнення типа $M_2[OsO_4(OH)_2]$. Четырехокись рутення под действнем щелочей отщепляет кислород, переходя сперва в $KRuO_4$ и затем в K_2RuO_4.

204) Осмийтетроксид используется в органической химии и как окислитель, и как катализатор окисления другими веществами (например, уже ничтожные количества OsO_4 резко повышают окислительную активность $KClO_3$ в слабокислых средах). Он находит применение также при изготовлении микроскопических препаратов различных животных тканей (основанное на том, что входящие в состав тканей жиры восстанавливают OsO_4 и окрашиваются в черный цвет двуокиси осмия).

205) Взаимодействием тетроксидов с аммиаком при —25 °С были получены очень неустойчивые (разлагающиеся уже выше —20 °С) продукты присоединения состава $ЭO_4 \cdot NH_3$. Известен и значительно более устойчивый $RuO_4 \cdot 2Py$.

206) Одновременное действие на OsO_4 концентрированных растворов NH_3 и KOH ведет к образованию калийной соли о с м и а м о в о й кислоты по уравнению: $OsO_4 + NH_3 + KOH = K[NOsO_3] + 2H_2O$. Соль эта в принципе аналогична соответствующим производным рения и молибдена (IX § 1 доп. 47). Она представляет собой желтые кристаллы, малорастворимые в воде. Известен и ряд других солей того же аниона, который имеет структуру тетраэдра со статистическим средним значением $d(OsO) = d(OsN) = 1{,}75$ Å. Для силовых констант связей в нем даются значения $\kappa(OsO) = 6{,}8$ и $\kappa(OsN) = 8{,}0$. Обработка осмиамата калия холодной концентрированной HCl сопровождается выделением хлора и образованием $K_2[OsNCl_5]$ (доп. 196).

207) Из о к с о ф т о р и д о в получен только оранжевый OsO_3F_2 (т. пл. 172 °С), быстро гидролизующийся до OsO_4 и HF во влажном воздухе. Ему соответствуют комплексные соли типов $M[OsO_3F_3]$, где M — Ag, Cs, K, и $M_2[OsO_4F_2]$, где M — Cs, Rb. Интересно, что газообразным фтором OsO_3F_2 восстанавливается до $OsOF_5$ и OsF_6 с одновременным образованием F_2O, т. е. фтор в данном случае играет совершенно необычную для него роль восстановителя. И для осмия, и для рутения известны черные, чрезвычайно гигроскопичные продукты присоединения типов $2ЭO_4 \cdot PF_3$ и $ЭO_4 \cdot PF_3$. Первые образуются при —100 °С, вторые — при +20 (Ru) или 70 °С (Os).

208) Физиологическое действие соединений платиновых металлов не изучено. Имеются указания на отдельные случаи аллергии и поражений кожи (дерматиты, экземы) при работе с ними. Соли платины иногда вызывают заболевания дыхательных путей («платиновая астма»). Весьма токсична и особенно опасна для глаз очень летучая четырехокись осмия (при 25 °С давление пара 11 *мм рт. ст.*).

209) Так как каталитическая активность металла тем больше, чем сильнее развита его поверхность, при приготовлении катализаторов стараются по возможности ее увеличить. С этой целью металл часто осаждают на каком-либо индифферентном пористом материале, например асбесте. В частности, п л а т и н и р о в а н н ы й а с б е с т может быть получен пропиткой асбеста разбавленным (1—2%) раствором $H_2[PtCl_6]$ с последующим его прокаливанием (что вызывает распад по уравнению $H_2[PtCl_6] = 2HCl + 2Cl_2 + Pt$).

Однако металлические катализаторы часто готовят и без индифферентной основы. Желательная степень дробления металла достигается при этом применением различных методов его выделения. Например, г у б ч а т а я п л а т и н а может быть получена слабым прокаливанием $(NH_4)_2[PtCl_6]$, содержащая более мелко раздробленный металл п л а т и н о в а я ч е р н ь — восстановлением раствора $H_2[PtCl_6]$ металлическим цинком ($H_2[PtCl_6] + 3Zn = 3ZnCl_2 + H_2 + Pt$), а еще более раздробленная к о л л о и д н а я п л а т и н а — восстановлением того же раствора хлористым оловом ($H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = 2SnCl_4 + 2HCl + Pt$).

210) Наиболее устойчивая в обычных условиях валентность платинового металла сильно зависит от природы связанного с ним элемента. Например, формулы наиболее характерных для рутения фторида, окисла и хлорида будут: RuF_5, RuO_2 и $RuCl_3$. Принимая, однако, во внимание, что с точки зрения химической систематики основное значение имеют кислородные соединения, можно в общем считать для рутения наиболее типичным четырехвалентное состояние.

§ 3. Комплексные соединения. Владея материалом предыдущих параграфов и разделов, можно провести несколько более углубленное рассмотрение строения и свойств комплексных соединений, чем то было сделано ранее (IX § 2). Основы современной трактовки этой обширной и важной части общей химии были заложены довольно давно (Вернер, 1893 г.), и систематика комплексных соединений разработана очень подробно, однако их свойства изучены еще весьма неполно.[1-3]

Непосредственно связанные с центральным атомом составные части внутренней сферы комплексных соединений носят название *лигандов* (независимо от типа связи). Те из них, которые присоединены комплексно, называются *аддендами*. Так как первое понятие является более общим и не требует уточнения характера связи, им пользуются чаще.[4]

Подобно тому как разные центральные атомы характеризуются различной тенденцией к комплексообразованию, разные адденды также обладают различной тенденцией к вхождению во внутреннюю сферу. Из обычных анионов такая тенденция наименее характерна для ClO_4^-.

Отдельные лиганды (общее обозначение — L) занимают во внутренней сфере разное число координационных мест. Это отмечают, говоря о их различной дентатности. Так, известны монодентатные (L^1), бидентатные (L^2) и т. д. лиганды. Дентатность может быть и переменной. Например, ион SO_4^{2-} обычно монодентатен, но иногда бывает и бидентатным.[5-7]

Если первоначально рассмотреть ацидо-комплексы (т. е. соединения с комплексным анионом), то прежде всего бросается в глаза аналогия в способе образования между ними и некоторыми кислородными соединениями, как это видно, например, из приводимых ниже сопоставлений:

$$H_2O + SO_3 = H_2[SO_4] \qquad K_2O + SO_3 = K_2[SO_4]$$
$$2HCl + PtCl_2 = H_2[PtCl_4] \qquad 2KCl + PtCl_2 = K_2[PtCl_4]$$

Кислородные кислоты и их соли можно, следовательно, считать частным случаем комплексов рассматриваемого типа. Наряду с кислородом, хлором и другими элементарными отрицательными ионами в качестве аддендов при образовании ацидо-комплексов могут фигурировать и такие кислотные радикалы, как CN^-, NO_2^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др.

Координационное число	Пример простого соединения	Примеры комплексных соединений	Координационное число	Пример простого соединения	Примеры комплексных соединений
1	ClF	—	5	PF_5	$M[ThF_5]$
2	OF_2	$M[HF_2]$	6	SF_6	$M_3[AlF_6]$; $M_2[SiF_6]$; $M[SbF_6]$
3	BF_3	$M[MgF_3]$	7	IF_7	$M_2[NbF_7]$
4	SiF_4	$M_2[FeF_4]$; $M[BF_4]$	8	—	$M_4[SnF_8]$; $M_3[TaF_8]$

С другой стороны, комплексообразователями могут быть очень многие элементы и притом нередко в различных валентных состояниях. Поэтому число известных ацидо-комплексов весьма велико и состав их довольно разнообразен, как это видно, например, из приводимого сопоставления для фторидов (M — одновалентный металл).

Наряду с противоположно заряженными ионами комплексообразователем могут быть притянуты молекулы — NH_3, H_2O и т. п. Вслед-

ствие их нейтральности образующиеся в этом случае комплексные ионы сохраняют тот же заряд, который первоначально имел комплексообразователь. Так как им обычно является катион, для комплексов с нейтральными аддендами характерно наличие по преимуществу комплексных катионов.

Тот или иной структурный тип сказывается на свойствах комплексного соединения часто даже больше, чем химическая природа его составных частей. Сам этот тип характеризуется прежде всего координационным числом комплексообразователя. Последнее, вообще говоря, переменно и, помимо природы самого комплексообразователя и аддендов, зависит также от условий, при которых происходит образование комплекса (главным образом концентраций составных частей и температуры). Например, в случае комплексных фторидов циркония могут быть получены продукты следующего состава:

$$M[ZrF_5] \qquad M_2[ZrF_6] \qquad M_3[ZrF_7] \qquad M_4[ZrF_8]$$

Опыт показывает, однако, что для многих комплексообразователей имеются определенные типы структур, которые предпочтительно образуются при разнообразных аддендах и различных их концентрацнях. Это дает основание говорить о координационных числах, характерных (при обычных условиях) для подобных комплексообразователей.

Для определения координационного числа центрального атома в том или ином соединении необходимо прежде всего иметь результаты его химического анализа. Зная, например, что в продукте взаимодействия серы с фтором на один атом S приходится 6 одинаково химически связанных атомов F, мы приписываем соединению формулу SF_6 и говорим, что координационное число серы в нем равно шести. Подобным же образом, проанализировав натриевую соль фторокремневой кислоты и найдя, что в ней на один атом Si приходится 2 атома Na и 6 атомов F, мы, руководствуясь общими соображениями о структуре комплексов, приписываем соединению формулу $Na_2[SiF_6]$ с координационным числом 6 для кремния. Эти и подобные им координационные числа, устанавливаемые исходя из результатов голько химического анализа, могут быть названы аналитическими.

Однако сами по себе результаты химического анализа еще недостаточны для установления истинных формул веществ, а следовательно, и координационных чисел входящих в их состав центральных атомов. При изучении простых соединений необходимые дополнительные сведения дает определение молекулярного веса (I § 6). Например, плотности паров всех помещенных в приводившейся выше таблице простых фторидов говорят за то, что их простейшие формулы являются вместе с тем и истиными. Значит, и аналитические координационные числа их цеитральных атомов (в рассматриваемых соединениях) также совпадают с истинными.

В случае комплексных соединений определение молекулярного веса возможно далеко не всегда. С другой стороны, и результаты его, вследствие наличия в молекуле по крайней мере трех различных элемеитов, не дают еще вполне определенных указаний относительно ее структуры, а следовательно, также и о значении истинного координационного числа комплексообразователя. Для твердого состояния оно, как правило, может быть установлено с помощи рентгеновского анализа кристаллов. Таким путем было доказано совпадение аналитических и истинных координационых чисел многих комплексных соединений.[8–10]

Пространственная структура внутренней сферы комплекса определяется в основном координационным числом и стремлением

к достижению максимальной компактности (плотности) упаковки частиц. В частности, характерное для координационного числа 6 октаэдрическое расположение лигандов установлено рентгеновским анализом кристаллов ряда комплексных соединений, например $K_2[PtCl_6]$ (рис. XVI-54). При координационных числах 4 и ниже значительную роль для относительной устойчивости того или иного пространственного расположения играют индивидуальные особенности комплексообразователя и лигандов. Поэтому, например, для координационного числа 4, кроме тетраэдрического, становится возможным и расположение лигандов по углам квадрата (с комплексообразователем в центре), характерное, в частности, для производных двухвалентной платины (рис. XIV-55).

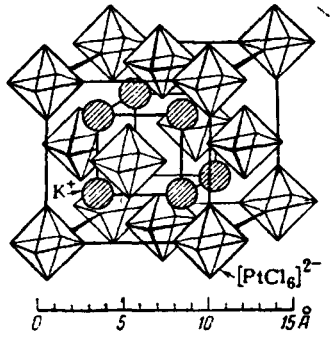


Рис. XIV-54. Кристаллическая структура $K_2[PtCl_6]$.

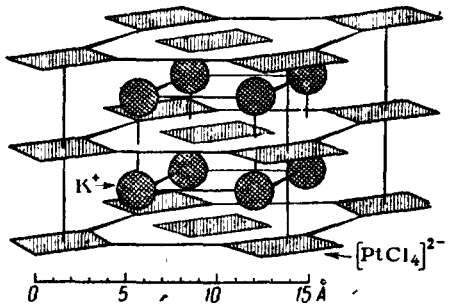


Рис. XIV-55. Кристаллическая структура $K_2[PtCl_4]$.

Из сопоставления опытного материала по комплексным соединениям вытекает, что наиболее обычны структуры, отвечающие именно координационным числам 6 и 4. Все другие их значения встречаются гораздо реже.[11–29]

С точки зрения электростатической модели комплексообразования сама возможность возникновения комплекса с тем или иным координационным числом зависит в основном от трех факторов: объемов комплексообразователя и аддендов, их зарядов и поляризационных взаимодействий между ними.

Роль объемного фактора становится ясной, если принять во внимание, что сколько-нибудь значительное притяжение аддендов к комплексообразователю возможно только в ближайшем к нему слое. Чем меньше объем самого комплексообразователя и больше объемы аддендов, тем меньшее их число может в этом первом слое разместиться. Отсюда следует, что для каждого данного комплексообразователя при последовательном увеличении радиуса аддендов должен наступить такой момент, когда первоначальное координационное число станет невозможным и произойдет переход к некоторому меньшему. Например, у Al^{3+} двойные галоидные соли типа $M_3[AlГ_6]$ характерны только для F^-, тогда как для более объемистых Cl^-, Br^- и I^- характерен уже другой тип — $M[AlГ_4]$. К тем же результатам приводит и последовательное уменьшение радиуса комплексообразователя при неизменных аддендах: например, для комплексных фторидов алюминия характерен тип $M_3[AlF_6]$, а у значительно меньшего по радиусу B^{3+} он переходит в $M[BF_4]$.

Таким образом, объемные соотношения ставят некоторый верхний предел возможным координационным числам. С другой стороны,

они сказываются и на силах стяжения между комплексообразователем и аддендами, так как по мере возрастания радиусов силы эти ослабевают. Поэтому увеличение радиуса комплексообразователя влияет на координационное число одновременно по двум направлениям: благоприятствуя его повышению вследствие увеличения координационной емкости и способствуя его понижению из-за ослабления силового поля.

В зависимости от того, какое из этих двух влияний имеет преобладающее значение, действительно наблюдаемое координационное число при возрастании радиуса комплексообразователя либо повышается, либо снижается вплоть до потери центральным ионом способности к комплексообразованию (с данными аддендами). Это наблюдается, например, в ряду B^{3+} — Al^{3+} — Sc^{3+} — Y^{3+} — La^{3+}, где для бора характерны комплексные фториды типа $M[BF_4]$, для алюминия и скандия — типа $M_3[ЭF_6]$, тогда как для еще более объемистых Y^{3+} и La^{3+} образование комплексных фторидов становится нехарактерным.

Повышение координационного числа сопровождается увеличением расстояния между комплексообразователем и лигандами. Например, d(AlF) возрастает по ряду 1,63 (AlF_3), 1,69 (AlF_4^-), 1,81 Å (AlF_6^{3-}). С другой стороны, повышение валентности центрального атома при неизменном координационном числе сопровождается уменьшением этого расстояния. Примерами могут служить ионы $[SbBr_6]^{3-}$ и $[SbBr_6]^-$, в которых d(CbBr) равны соответственно 2,80 и 2,56 Å.

Так как каждый ион стремится притянуть к себе возможно больше противоположно заряженных, структура ацидо-комплекса должна была бы соответствовать максимально допустимому по объемным соотношениям координационному числу. Однако в действительности оно часто не достигается вследствие взаимного отталкивания аддендов, тем более сильного, чем больше их накапливается в внутренней сфере. Как показал электростатический расчет, отвечающее наибольшей энергии комплексообразования координационное число зависит от зарядов и комплексообразователя, и аддендов. Из рис. XIV-56 виден характер этой зависимости для однозарядных аддендов при различных валентностях комплексообразователя. Оказывается, например, что у четырехвалентных центральных атомов наиболее устойчивым должно быть координационное число шесть. При повышении заряда аддендов их взаимное отталкивание возрастает сильнее, чем притяжение к центральному атому. Поэтому отвечающие определенным его валентностям наиболее устойчивые координационные числа соответственно уменьшаются, как это видно на рис. XIV-57. Несмотря на то что в целях упрощения расчета радиусы центральных ионов и аддендов принимались за равные и не учитывались другие их свойства (структура электронных оболочек, поляризуемость), результаты этих упрощенных расчетов довольно хорошо согласуются с экспериментально определенными координационными числами большинства комплексообразователей. Общий вывод, который может быть сделан из приведенных результатов, заключается в том, что повышению координационного числа благоприятствует увеличение заряда центрального иона и уменьшение заряда аддендов.

Роль поляризации при комплексообразовании весьма велика. На рис. XIV-58 схематически показаны три основных случая взаимодействия комплексообразователя и лигандов: без поляризации (*А*), с поляризацией только лигандов (*Б*) и с поляризацией также центрального атома (*В*). Как видно из рисунка, усиление поляризации сопровождается последовательным уменьшением расстояния между централь-

ным атомом и активной зоной лиганда ($r_A > r_B > r_B$), что способствует закреплению последнего во внутренней сфере и само по себе и путем создания благоприятных условий для возникновения ковалентной связи.

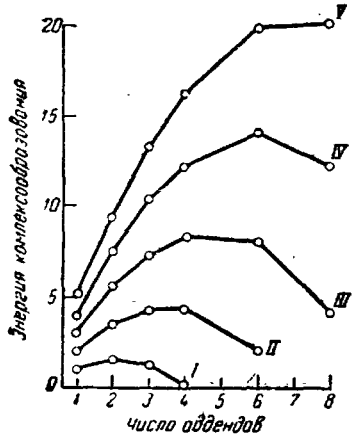


Рис. XIV-56. Энергии комплексообразования при однозарядных аддендах.

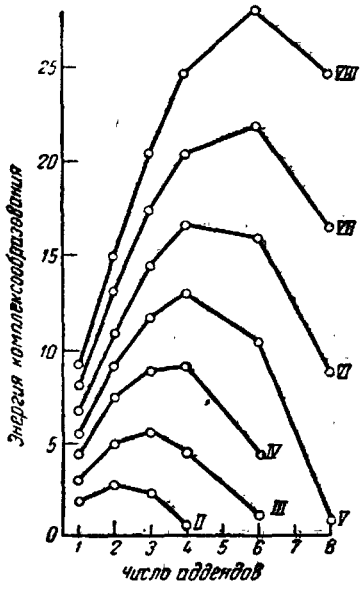


Рис. XIV-57. Энергии комплексообразования при двухзарядных аддендах.

В частности, если адденд являлся анионом какой-нибудь слабой кислоты, то под влиянием его поляризации комплексообразователем ион водорода выталкивается во внешнюю сферу и становится легко диссоциирующим. Поэтому, например, из сравнительно слабой HF получается при взаимодействии с BF_3 очень сильная комплексная кислота $H[BF_4]$. Точно так же из очень слабой HCN получается при взаимодействии с AgCN сильная комплексная кислота $H[Ag(CN)_2]$, соли которой со щелочными металлами показывают в растворе нейтральную реакцию на лакмус. Так как подобное увеличение силы кислот в результате комплексообразования является общим случаем, все комплексные кислоты (даже многоосновные, например $H_2[SiF_6]$ или $H_3[Fe(CN)_6]$) оказываются более или менее сильными.

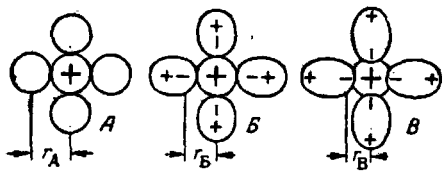


Рис. XIV-58. Схема поляризационных взаимодействий в комплексе.

С другой стороны, имеющее место при комплексообразовании увеличение координационного числа комплексообразователя вызывает ослабление деформации им каждого из лигандов. В связи с этим комплексообразование ведет к повышению термической устойчивости соединений. Например, давление паров ($SO_3 + SO_2 + O_2$) над $BeSO_4$ при 800 °C достигает 950 *мм рт. ст.*, тогда как над $K_2[Be(SO_4)_2]$, где силовое поле каждого Be^{2+} распределено между двумя лигандами, оно при тех же условиях составляет лишь 22 *мм рт. ст.* Точно так же

давление хлора над $AuCl_3$ (в результате распада по реакции $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$) при увеличении координационного числа Au^{3+} до четырех заметно понижается, как это видно из приводимого сопоставления температур (°С), при которых давление хлора достигает одной атмосферы:

$AuCl_3$	$Ag[AuCl_4]$	$K[AuCl_4]$	$Cs[AuCl_4]$
256	294	415	486

Эти же данные показывают влияние на термическую устойчивость ацидо-комплекса природы стоящего во внешней сфере катиона: чем слабее его поляризующее действие, тем устойчивость выше.

Из изложенного вытекает, что на термическую устойчивость соединений повышение координационного числа действует аналогично понижению температуры. Благодаря этому часто удается получать комплексные соединения элементов в таких валентных состояниях, обычные производные которых неустойчивы. Например, $PbCl_4$ медленно разлагается уже при комнатной температуре, между тем как соли $H_2[PbCl_6]$ и слабо поляризующих катионов выдерживают без разложения нагревание до 200 °С. [30–61]

Присоединение к элементарному катиону нейтральных молекул не изменяет его заряд, но резко увеличивает объем. Например, при радиусе Ni^{2+} в 0,78 Å радиус комплексного катиона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ оказывается равным 2,58 Å. Из-за подобного увеличения объема поляризующее действие катиона чрезвычайно ослабевает и электролитическая диссоциация производящейся от него гидроокиси (по основному типу) очень облегчается. Поэтому все основания с комплексными катионами являются более или менее сильными (исключение в случае NH_4OH обусловлено особыми свойствами иона H^+).

С другой стороны, ослабление поляризующего действия катиона сказывается на устойчивости его соединений. Если, например, CuI_2 не может существовать из-за слишком сильной деформации I^- ионом Cu^{2+}, то в комплексном аммиакате $[Cu(NH_3)_4]I_2$ эта причина неустойчивости устранена. Точно так же соли $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ несравненно устойчивее солей Co^{3+} и т. д. В общем, следовательно, комплексообразование с нейтральными аддендами повышает устойчивость соединений. В частности, именно поэтому многие соли, которые не могут быть выделены в безводном состоянии (например, сульфиты ряда металлов), оказываются сравнительно устойчивыми в виде кристаллогидратов.

Так как частицы нейтрального адденда не имеют избыточного электрического заряда, их притяжение к комплексообразователю осуществляется за счет поляризационного взаимодействия (на которое может в меньшей или большей степени накладываться возникновение ковалентных связей). Вместе с тем взаимное отталкивание нейтральных аддендов по сравнению с имеющим место между одноименно заряженными ионами очень мало и в большинстве случаев перекрывается, вероятно, их взаимным притяжением за счет дисперсионного взаимодействия (III § 7). Благодаря этому обстоятельству устойчивость комплексов с нейтральными аддендами часто оказывается весьма значительной (например, из $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ аммиак начинает отщепляться лишь при 215 °С). С другой стороны, отсутствие взаимного отталкивания позволяет накапливаться в сфере притяжения комплексообразователя значительно большему числу аддендов, чем то могло бы иметь место у ацидокомплексов. Результатом этого является возможность образования таких продуктов присоединения, как $AlI_3 \cdot 20NH_3$, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$ и т. п.

Столь высокие аналитические координационные числа не могут отвечать их истинным значениям, так как объемные отношения, ограничивающие заполнение первой около комплексообразователя сферы, сохраняют свою силу и при нейтральных аддендах. Для размещения их числа, избыточного против допустимого этими отношениями, здесь открываются, однако, такие возможности, которые никак не могли бы иметь места у ионных аддендов. В то время как находящийся во внутренней сфере ион о т т а л к и в а е т одноименно заряженные ионы, поляризованная около комплексообразователя нейтральная молекула свободным концом диполя и за счет дисперсионных сил п р и т я г и в а е т подобные себе молекулы. Поэтому невозможное при одноименно заряженных ионных аддендах образование около центрального атома двойного слоя становится возможным у комплексов с нейтральными аддендами. Вместе с тем последние, в противоположность ионным аддендам, могут присоединяться не только к катиону, то и к аниону исходной соли, а также поодиночке заполнять отдельные остающиеся свободными промежутки кристаллической решетки комплекса, играя таким образом для этой решетки как бы роль цемента. В общем, следовательно, пространственное распределение нейтральных аддендов (особенно при большом их числе) может быть чрезвычайно сложным. Результатом этого и являются такие находимые иногда по анализу «дробные» формулы аммиакатов и кристаллогидратов, как $CuCl_2 \cdot 3^1/_3 NH_3$, $CdSO_4 \cdot 2^2/_3 H_2O$ и т. п.[62–79]

Выше рассматривались комплексные соединения, которые вследствие о д и н а к о в о с т и всех лигандов могут быть названы *однородными*. Гораздо многочисленнее *неоднородные* комплексы, характеризующиеся одновременным наличием во внутренней сфере двух или более различных лигандов.

Очевидно, что замена ионного адденда на нейтральный или обратно должна сказаться на заряде комплексного иона в целом. Исходя, например, из $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ и последовательно замещая в нем молекулы аммиака на ионы Cl^-, получим следующий ряд комплексных к а т и о н о в:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \quad [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} \quad [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} \quad [Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$$

Замена еще одного аммиака на Cl^- ведет к образованию н е й т р а л ь н о г о комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Наконец, при замещении последних двух молекул аммиака получаются комплексные а н и о н ы $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$ и $PtCl_6]^{2-}$.

Замена во внутренней сфере одних аддендов другими часто сопровождается отчетливым изменением окраски комплекса, как это видно, например, из приводимого ниже ряда хлористых солей с катионом $[CrA_6]^{3+}$, где A — NH_3 или H_2O:

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_5OH_2]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+}$
желтый	оранжево-желтый	оранжево-красный
$[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]^{3+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$
бледно-красный	фиолетово-красный	фиолетовый

Соединение состава $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]Cl_3$ не получено. Судя по ходу изменения цветности, оно должно было бы быть красно-фиолетовым.[80–109]

Помимо отвечающего эмпирической формуле $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ фиолетового соединения, известны еще два кристаллогидрата того же состава — голубовато-зеленый и зеленый. На примере этих трех веществ мы впер-

вые встречаемся с *изомерией* комплексных соединений, т. е. существованием среди них тождественных по составу, но различных по структуре образований (X § 2).

Решение вопроса о характере изомерии гидратов $CrCl_3$ возможно на основаиии различного отношения их свежеприготовленных растворов к $AgNO_3$. При действии этого реактива фиолетовое соединение выделяет в осадок сразу все три иона хлора, голубовато-зеленое — два, а зеленое — только один. Основываясь на таких результатах опыта и имея в виду характерность для Cr^{3+} координационного числа 6, рассматриваемым изомерным кристаллогидратам следует приписать структуры:

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

фиолетовый голубовато-зеленый зеленый

С приведенными формулами хорошо согласуется и то обстоятельство, что при стоянии в эксикаторе над серной кислотой фиолетовый кристаллогидрат вовсе не обезвоживается, а зеленый отщепляет только две молекулы воды.

Подобная рассмотренной изомерия, зависящая от различного расположения молекул воды (гидратная изомерия), известна для ряда соединений. Близко к ней стоит ионизационная изомерия, связанная с различной легкостью диссоциации ионов из внутренней и внешней сфер. Например, для соединения состава $Co(Br)SO_4 \cdot 5NH_3$ известны два изомера — красно-фиолетовый и красный. Свежеприготовленный раствор первого из них не дает осадка с ионами Ag^{+}, но дает его с ионами Ba^{++}, второго — наоборот. Отсюда вытекает, что изомерам отвечают следующие структуры:

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$

красно-фиолетовый красный

В немногих отдельных случаях наблюдается изомерия связей, обусловленная разным характером присоединения координированных групп к центральному атому. Классическим примером является присоединение группы NO_2 через кислород (нитрито-комплексы) или через азот (нитро-комплексы). Нитрито-комплексы малоустойчивы и самопроизвольный переход по схеме $[Э(NH_3)_5ONO]^{2+} \rightarrow [Э(NH_3)_5NO_2]^{2+}$, где Э — Co, Rh, Ir, осуществляется довольно быстро.[110]

У соединений с двумя (или более) комплексными ионами в молекуле возможно наличие координационной изомерии, связанной с различным распределением лигандов между обоими комплексообразователями. Примерами изомеров этого типа могут служить соединения:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

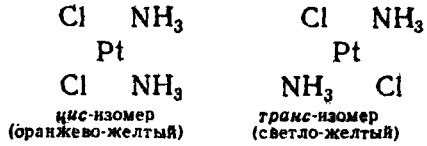
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$

Второй пример интересен тем, что наличне координационной изомерии связано для него с изменением валентности комплексообразователя в обоих комплексных ионах.[111–113]

Несколько особняком от только что рассмотренных стоят случаи изомерии, обусловленные различным пространственным расположением лигандов неоднородного комплекса в одной и той же внутренней сфере. Сюда в первую очередь относится так называемая *цис — транс*-изомерия.

Напрнмер, соединение состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ способно существовать в двух формах, из которых одна имеет оранжево-желтый, а другая — светло-желтый цвет. Обе формы отличаются друг от друга также и спо-

собом образования, и рядом свойств. Ближайшее их изучение указывает на то, что структурам обоих изомеров отвечает различное расположение лигандов в характерной для комплексных производных двухвалентной платины квадратной сфере, как это видно из приводимых ниже схем:



цис-изомер (оранжево-желтый) — *транс*-изомер (светло-желтый)

Оба эти соединения способны присоединять по два атома хлора (с повышением валентности платины до четырех и ее координационного числа до шести), причем продуктами взаимодействия оказываются опять-таки вещества с различными свойствами. В частности, цис-изомер имеет оранжевую окраску, а транс-изомер — желтую. Структура того и другого схематически показана на рис. XIV-59.

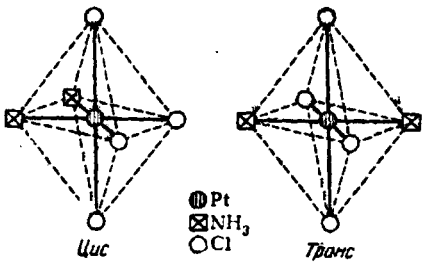


Рис. XIV-59. Схема цис-транс изомерии.

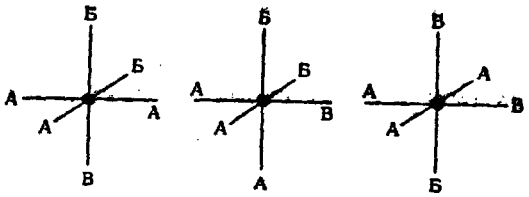


Рис. XIV-60. Пространственная изомерия при трех разных типах лигандов.

Совершенно подобная же изомерия известна для ряда других комплексов с шестью лигандами, из которых два отличаются от четырех других. При наличии во внутренней сфере лигандов трех различных типов число пространственных изомеров возрастает. Так, уже в простейшем случае внутренней сферы, построенной по типу $A_3Б_2В$, возможными становятся три разные структуры, схематически показанные на рис. XIV-60. Например, для хромового комплекса $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]Cl$ действительно были получены три различные формы, характеризующиеся красно-фиолетовой, серой и темно-зеленой окраской. При четырех и т. д. разных типах лигандов число возможных пространственных изомеров еще увеличивается.

Несмотря на то что из всех пространственно-изомерных форм заданного комплексного соединения какая-то одна должна быть энергетически наиболее выгодной, непосредственный переход в нее менее устойчивых форм весьма часто либо вовсе не происходит, либо протекает более или менее медленно. Очевидно, только поэтому и возможно само существование пространственной изомерии.[114–118]

Из-за одновременного наличия во внутренней сфере различных по химическому характеру лигандов вопрос об устойчивости неоднородных комплексов несравненно сложнее, чем однородных. Особенно затрудняется подход к нему потому, что относительная прочность связи с даиным комплексообразователем того или иного лиганда зависит здесь уже не только от его собственной химической природы, но и от всей структуры внутренней сферы, т. е. от хнмической природы других

лигандов и их пространственного расположения относительно рассматриваемого.

Особенно большое значение для прочности связи с комплексообразователем того или иного лиганда имеет природа лиганда, находящегося в транс-положении к первому. Этот принцип *транс-влияния* лиганда очень важен для химии комплексных соединений платины и некоторых других металлов, так как дает возможность предугадывать порядок протекания реакций замещения в неоднородной внутренней сфере и позволяет сознательно выбирать пути синтеза желательных пространственно-изомерных форм вещества заданного состава.[119–128]

Так как различные реакции комплексных соединений протекают обычно в водной среде, наиболее частым случаем замещения одного лиганда другим является аквация (акватация) внутренней сферы, т. е. внедрение в нее молекул воды. Процесс этот идет постепенно, причем его скорость и равновесие могут до некоторой степени служить мерой относительной прочности связи подвергающегося замене водой лиганда с данным центральным атомом. Зная, например, что в комплексе $[Co(NH_3)_3X_3]$, где $X—NO_2^-$, Cl^- или NO_3^-, первый из этих кислотных остатков (равно как и аммиак) водой не замещается, второй замещается частично, а третий нацело, можно сказать, что NH_3 и NO_2^- связаны с Co^{3+} прочнее, чем Cl^-, а последний прочнее, чем NO_3^-.[129, 130]

Практически чаще всего приходится иметь дело с взаимным замещением NH_3 и H_2O, протекающим по суммарной схеме

$$[Э(NH_3)_x] + xH_2O \rightleftarrows [Э(OH_2)_x] + xNH_3$$

Положение равновесия этой системы определяет большую или меньшую устойчивость аммиакатов в водном растворе. То обстоятельство, что для отдельных комплексообразователей она весьма различна, широко используется аналитической химией.[131, 132]

Как показывает опыт, наличие устойчивых в водном растворе аммиакатов характерно лишь для сравнительно немногих комплексообразователей, отличительной особенностью которых является сочетание сильного поляризующего действия со сравнительно легкой собственной деформируемостью. Из наиболее обычных ионов сюда в первую очередь относятся Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+}. Бо́льшая устойчивость комплексной связи аммиака по сравнению с водой типична, таким образом, для ионов со сравнительно малыми радиусами и 18-электронной или незаконченной структурой внешнего слоя.[133–137]

Из всего изложенного выше следует, что, пользуясь поляризационными представлениями, можно до известной степени теоретически разобраться в важнейших свойствах комплексных соединений и характере протекания реакций с их участием. Вместе с тем возникают вопросы, которые на основе только этих представлений, по-видимому, неразрешимы. Например, по всей своей основной характернстике (заряды, радиусы, структуры внешних оболочек) ионы Fe^{3+} и Co^{3+} очень близки друг к другу. Между тем в свойствах некоторых их соединений наблюдаются резкие различия (например, у Co^{3+} аммиакаты значительно устойчивее гидратов, а у Fe^{3+} — наоборот). Несмотря на такие отдельные неясности, поляризационные представления не теряют своего значения основной путеводной нити при рассмотрении свойств неорганических соединений, так как на данном этапе развитня науки они дают для систематизации и понимання имеющих здесь место общих закономерностей значительно больше, чем может дать любой другой подход.[138]

Дополнения

1) Определение понятия «комплексное соединение» (IX § 2) не уточняет характера координационных связей, обеспечивающих устойчивость внутренней сферы. Чаще всего они могут трактоваться как донорно-акцепторные (координативные), но существуют и другие возможности (некоторые из которых будут затронуты далее). По комплексным соединениям имеется ряд монографий *. Состояние координационной химии отражено также в обзорной статье **.

2) Как правило, координационное число атома выше его валентности, но иногда имеет место и обратное. Примерами могут служить молекулы OPF_3 и ONF_3 (IX § 3 доп. 63).

3) Интересный пример перехода между обычными валентными и комплексными соединениями дает TlI_3. Он кристаллизуется изоморфно с полииодидами EI_3 тяжелых щелочных металлов (Rb, Cs) и похож на них в том отношении, что очень легко отщепляет молекулу иода, которая может быть отнята от него простой обработкой органическими растворителями. Это обстоятельство говорит за структуру TlI_3 по типу $Tl(I_2)$ с одновалентным таллием. Вместе с тем TlI_3 образует с иодидами щелочных металлов ацидо-комплексы типа $M[TlI_4]$, в которых таллий должен быть трехвалентен.

Детальное исследование растворов TlI_3 показало, что имеет место равновесие по схеме: $TlI_3 \rightleftarrows Tl[I_2]$. При добавлении иода (или щелочного иодида) это равновесие смещается влево, а при извлечении иода органическим растворителем — вправо.

4) Различие между понятиями «лиганд» и «адденд» хорошо видно на примере H_3NBF_3 (XI § 1 доп. 67). В этом соединении, помимо обычных валентных связей H—N и B—F, имеется донорно-акцепторная связь $N \rightarrow B$ (IX § 2 доп. 4), т. е. оно является комплексным. В качестве центральных атомов могут рассматриваться и N, и B, причем каждый из них имеет по 4 лиганда (H, H, H, BF_3 или F, F, F, NH_3), но лишь по одному адденду (BF_3 или NH_3).

Термин «лиганд» удобнее применять при статическом описании комплексных соединений, термин «адденд» — при рассмотрении динамики комплексообразования. Например, комплексный ион $[PtCl_6]^{2-}$ может возникнуть по схемам $Pt^{4+} + 6Cl^-$ или $PtCl_4 + 2Cl^-$. В первом случае будем иметь 6 аддендов, во втором — 2. Между тем число лигандов (в данном случае 6) не зависит от пути образования комплекса.

5) Основываясь на малой тенденции иона ClO_4^- к вхождению во внутреннюю сферу, при работах с комплексными соединениями в водных растворах ионную силу и pH этих растворов обычно поддерживают на желательных уровнях добавлением $NaClO_4$ и $HClO_4$. Однако «невхождение» ClO_4^- во внутреннюю сферу все же не является абсолютным, и некоторые комплексы с этими ионами в качестве лигандов известны (см., например, § 1 доп. 211).

6) В то время как элементарные ионы можно считать шарообразными, для сложных аддендов большое значение приобретает их форма, тесно связанная со структурным типом. Например, ион SO_4^{2-} является тетраэдром, причем в непосредственное

---

* Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1971. 631 с.

Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений. М., «Высшая школа», 1966. 385 с.

Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. Пер. с англ., под ред. К. В. Астахова. М., «Мир», 1966. 196 с.

Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. Пер. с англ., под ред. Я. К. Сыркина. М., Издатинлит, 1963. 445 с.

Бейлар, Буш Д. Химия координационных соединений. Пер. с англ., под ред. И. И. Черняева. М., Издатинлит, 1960. 695 с.

** Гринберг А. А., Успехи химии, 1961, № 6, 755.

соприкосновенне с комплексообразователем входит только кислород, занимающий один из его углов. Общее расположение иона SO_4^{2-} во внутренней сфере оказывается, следовательно, отвечающим треугольной пирамиде, обращенной основанием наружу. Благодаря этому в ближайшем к комплексообразователю слое SO_4^{2-} фактическн занимает не больше пространства, чем элементарный ион O^{2-}. Те случаи, когда SO_4^{2-} заполняет два координационных места, отвечают притяжению к комплексообразователю одновременно двух его кислородов, расположенных по одному из ребер тетраэдра.

7) В отличие от SO_4^{2-} для иона CO_3^{2-} бидентатность характернее монодентатности. Интересно, что в комплексе $(NH_4)_4[Ir(SO_3)_2Cl_3]\cdot 4H_2O$ один из ионов SO_3^{2-} монодентатен, а другой бидентатен. Хорошим примером гексадентатного адденда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (X § 2 доп. 88). Как видно из рис. XIV-61, один такой анион способен заполнить всю внутреннюю сферу около центрального атома с координационным числом 6. Различные полидентатные лиганды иногда объединяют названием «комплексоны». По ним имеется монография *.

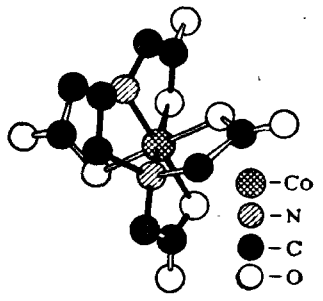


Рис. XIV-61. Схема координации в этилендиаминтетрацетате Co^{III}.

8) Совпадение аналитических и истинных координационных чисел имеет место в большинстве случаев, но все же не всегда. Так, рентгенографическое изучение кристаллов $(NH_4)_3[ZnCl_5]$ показало, что соединение это следует формулировать как $(NH_4)_2[ZnCl_4]\cdot NH_4Cl$.

Подобным же образом $(NH_4)_3[SiF_7]$ является в действительности двойным соединением типа $(NH_4)_2[SiF_6]\cdot NH_4F$. В обоих рассматриваемых случаях истинное координационное число оказывается меньше аналитического. С другой стороны, в комплексах $(NH_4)_2[IrCl_5]\cdot H_2O$ и $(NH_4)_2[FeCl_5]\cdot H_2O$ установлено наличие ионов $[ЭCl_5OH_2]^{2-}$ с координационным числом обоих комплексообразователей не 5, а 6. В кристаллах одинотипных по составу фторидов циркония — Li_2ZrF_6 и K_2ZrF_6 — координация циркония различна (КЧ 6 у первого соединения и КЧ 8 — у второго). Особенно интересен случай образующего блестящие черные кристаллы комплекса с простейшей формулой $Cs[AuCl_3]$: оказалось, что его кристаллическая решетка слагается из ионов Cs^+, линейных ионов $[AuCl_2]^-$ и квадратных ионов $[AuCl_4]^-$, т. е. соединение должно быть формулировано как $Cs[AuCl_2]\cdot Cs[AuCl_4]$ с одновременным наличием в нем и одно-, и трехвалентного золота. Последним обстоятельством и обусловлен, по-видимому, черный цвет рассматриваемого соединения (XIII § 3 доп. 51).

9) При оценке результатов рентгеновского анализа кристаллов всегда необходимо считаться с возможностью изменения характерной для частиц в их индивидуальном состоянии структуры под воздействием силовых полей соседних частиц, обусловленным общей композицией кристаллической решетки (стремлением ее к энергетическому минимуму). Хорошим примером может служить резкое различие структур галогенидов PF_5 в парах и в кристаллическом состоянии (IX § 5 доп. 58). То же самое относится к N_2O_5 (IX § 3), B_2Cl_4 (XI § 1 доп. 49), $AlCl_3$ (XI § 2 доп. 51) и т. д.

Подобные же случаи встречаются и у комплексных соединений. Например, было установлено, что кристаллы $K_2[CuCl_4]\cdot 2H_2O$ на самом деле представляют собой плотную упаковку из плоских агрегатов $[CuCl_2(OH_2)_2]$, ионов хлора и калия. Другой пример: в индивидуальном ионе $[HgCl_4]^{2-}$ координационное число ртути равно четырем, тогда как в кристаллах $K_2[HgCl_4]\cdot H_2O$ установлено наличие сочетания таких ионов в бесконечные цепи (рис. XIV-62) с общим координационным числом ртути, равным шести (но различными расстояниями — 2,4, 2,8 и 3,15 Å — между нею и отдельными

* Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., «Химия», 1970. 417 с.

парами атомов хлора). В кристаллах $NH_4[HgCl_3]$ два хлора связаны с ртутью тесиее (2,34 Å), чем четыре других (2,96 Å), а в кристаллах $Cs[HgCl_3]$ она окружена шестью хлорами иа одинаковых расстояниих (2,72 Å).

10) Наличие в иоином адденде постояиного диполя существеино усиливает притижеиие аддеидов к комплексообразователю, ио лишь незиачительио сказывается иа их взаимном расталкиваиии. Тем самым создаются особеино благоприятные условия для образоваиия комплексов с высокими координациоиными числами (если тому не препитствуют объемиые соотиошеиия). Весьма вероитио, иапример, что с наличием у иоиа CN^- постояиного диполя связаио существоваиие $K_4[Mo(CN)_8]$ и $K_4[W(CN)_8]$ (при отсутствии аиалогичных галоидиых производиых).

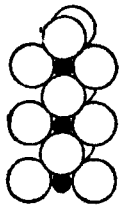


Рис. XIV-62. Схема упаковки ионов в кристалле $K_2[HgCl_4]\cdot H_2O$.

11) При трактовке иекоторых свойств комплексиых соедииеиий целесообразно выделять т. н. *переходные* элемеиты, являющиеся членами 3—10 рядов аиалогов (в двух- или трехвалентиом состояиии к иим могут быть отнесеиы также элемеиты 11 рида). Налнчие у их атомов и ионов иезакоичеиных *d*-электроиных (или *f*-электроиных) оболочек ведет к поивлеиию отдельных структуриых и эиергетических особеииостей, которые будут затроиуты в дальнейшем (доп. 83). Ниже рассматриваются вопросы пространственного строеиии, ие осложиеиные такими особеииостями.

12) Пространственное расположеиие лигаидов при координациоиных числах 2 и 3 связаио, по-видимому, прежде всего с симметрией направлеиий координиации центральиого атома. Сам по себе атом или элементариый ион с закоичеиным виешиим электроиным слоем обладает сферической симметрией. Одиако присоедииеиие им какой-либо одиой частицы ведет к возиикновению некоторых предпочтительных иаправлеиий дальиейшей координиации. Общее число таких иаправлений координации (Σ) может быть определено как сумма числа лигаидов (моиодентатных) и числа имеющихси во виешием (валеитиом) слое даиного центральиого атома свободиых электроиных пар. Разлнчиым значениям Σ отвечают в идеальных случаях следующие зиачения (α) углов между иаправлениими координиации: $\Sigma = 2$, $\alpha = 180°$; $\Sigma = 3$, $\alpha = 120°$; $\Sigma = 4$, $\alpha = 109{,}5°$. В соответствии с этим для частиц AB_2 структуры при $\Sigma = 2$ ивлиются линейиыми (иоиы $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, молекулы CO_2, $HgCl_2$ я т. д.), а при $\Sigma = 3$ или 4 — угловыми (иоиы NO_2^-, ClO_2^-, молекулы SO_2, OH_2 и т. д.). Точио так же для частиц AB_3 при $\Sigma = 3$ характериа структура плоского треугольиика (иоиы NO_3^-, CO_3^{2-}, молекулы BCl_3, SO_3 и т. д.), а при $\Sigma = 4$ — треугольиой пирамиды (иоиы ClO_3^-, SO_3^{2-}, молекулы NH_3, PCl_3 и т. д.). Те или иные отклоиеиия углов от зиачений 120 и 109,5° обусловлеиы, вероятио, либо поляризацией центральиого атома, либо взаимодействием лигандов между собой. Следует подчеркиуть, что последиее может, вообще говоря, проявляться ие только в отталкивании, но и в притижении (за счет дисперсиоиных сил).

13) Для качественного прогноза отклоиеиий валентиых углов от тетраэдрического (109,5°) а молекулах типа AB_2 и AB_3 с электроиным октетом при центральиом атоме часто пользуютси модельным представлением о том, что взаимное отталкивание свободных (*св*) и валентиых (σ) электроиных пар отаечает ряду $св-св > св-\sigma > \sigma-\sigma$. Это предполагает, иапример, что в молекулах OX_2 должно иметь место иеравеиство $\angle свOсв > 109{,}5° > \angle XOX$. В одних случаих — иапример, OH_2 ($\angle 104{,}5°$), OF_2 ($\angle 103°$) — такое предположение отиосительио $\angle XOX$ оправдывается, в других — иапример, OCl_2 ($\angle 111°$), $O(CH_3)_2$ ($\angle 112°$), $O(ClO_3)_2$, ($\angle 115°$), $O(C_6H_5)_2$ ($\angle 124°$), OTl_2 ($\angle 131°$), OAl_2 ($\angle 145°$), OLi_2 ($\angle 180°$) — иет. Последнее указывает иа иеобходимость учета ие только электроиной снмметрии центральиого атома, но и природы связаиных с иим частиц. Одновремеино оно может служить примером иенадежности дедуктивного построения.

14) Влияние на валентный угол изолированного электрона во внешнем слое обычно проявляется слабее, чем электронной пары, но все же значительно. Хорошим примером могут служить следующие данные:

	$[O=N=O]^+$	$O-\dot{N}=O$	$[O-\ddot{N}=O]^-$
∠ONO	180°	134°	115°
d (NO), Å . .	1,15	1,19	1,24

Следует отметить и последовательное увеличение ядерных расстояний по мере введения во внешний слой частицы свободных электронов.

15) Отвечающая изменению валентных углов энергия невелика. Это видно уже на значений силовых констант, характеризующих жесткость валентных углов: обычно они лежат в пределах 0,2—0,7 *мдн/Å* (составляя менее 0,1 от величин для соответствующих валентных связей). Например, для $[Cr(CN)_6]^{3-}$ имеем следующие их значения (*мдн/Å*): 1,9 (CrC), 16,4 (CN), 0,17 (∠CCrC), 0,29 (∠CrCN). Для молекулы H_2O энергетическая разность структур с углами 90° и 104,5° оценивается в 3 *ккал/моль*, что дает для изменении ∠HOH лишь 0,2 *ккал/град*. Тетраэдрическая координация четырехвалентного углерода считается одной из наиболее устойчивых. Между тем в циклобутане (C_4H_8) уменьшению четырех валентных углов от 109,5 до 90° энергетически соответствует 21 *ккал/моль*, что дает для изменения одного угла лишь около 0,27 *ккал/град*. Аналогичный расчет для циклопропана (C_3H_6) приводит к еще меньшему значению — 0,18 *ккал/град*. Как видно из рис. XIV-63, в молекуле этого углеводорода сильно отклоняется от тетраэдрического не только ∠CCC, но и ∠HCH.

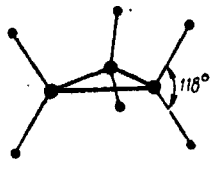


Рис. XIV-63. Схема строения молекулы C_3H_6.

Малой энергией деформации валентных углов обусловлено, в частности, иногда наблюдающееся изменение формы простейших молекул в кристаллах по сравнению с их индивидуальным состоянием. Например, ∠HOH в кристаллогидратах $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ и $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ равен соответственно 120 и 126°, а в кристаллогидрате $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ форма молекулы воды оказывается близкой к линейной. То же относится и к растворам воды в органических жидкостях (например, в пиридине ∠HOH = 130°).

16) С точки зрения теории направленных валентностей (X § 2 доп. 3) приведенная выше (доп. 12) трактовка означает допущение участия в гибридизации не только связующих, но и свободных электронов внешнего (валентного) слоя данного центрального атома. Если из связующих электронов учитывать только образующие σ-связи (X § 2 доп. 18), то данные в доп. 12 положения могут быть сформулированы еще проще: в химических соединениях октетной электронной конфигурации атома соответствует тетраэдрическая симметрия электронных пар, секстетной — тригональная, квартетной — линейная.

В зависимости от числа атомов, присоединенных по этим линиям симметрии, возникает та или иная пространственная структура молекулы. Последняя в рассматриваемом случае и низких координационных чисел определяется, следовательно, не столько ядерной, сколько электронной симметрией центрального атома. Примером может служить ксенондифторид, в котором она отвечает тригональной бипирамиде с тремя свободными парами в основании и атомами фтора в вершинах.

17) Сравнительно редко, но все же наблюдаются и сильные отклонения структур от ожидаемых в соответствии с приведенными выше обобщениями. Возможные их причины различны. Например, плоские тригональные структуры ионов $[O(HgCl)_3]^+$ (XII § 4 доп. 79), $[C(CN)_3]^-$ (X § 2 доп. 44) или молекулы $N(SiH_3)_3$ (X § 4 доп. 101) могут быть обусловлены неучастием в гибридизации свободной электронной пары центрального атома (т. е. гибридизацией его орбит по типу не sp^3, а sp^2). Подобным же образом линейность группировки Si—O—Si в ионе $[Si_2O_7]^{6-}$ (рис. X-58) может быть обусловлена неучастием в гибридизации обеих свободных пар атома кислорода (т. е. гибридизацией по типу sp). Конечно, такая трактовка представляет собой скорее описание,

чем объясиение приведеиных структурных особеииостей. «Если взять атом ртути, то из s- и p-орбиталей можно составить две орбитали $s + p_x$ и $s - p_x$ по двум направлениям оси x. Такую картину можно использовать как иллюстрацию образовании двух линейных связей, но это не объяснение, так как линейность связей выбрана заранее и для нее подобран состав орбиталей» (Я. К. Сыркин).

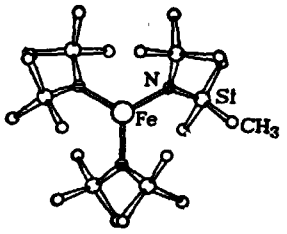


Рис. XIV-64. Схема строения молекулы $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$.

18) Из более сложных соединений с координационным число 3 для центрального атома интересна молекула $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$, строение которой показано на рис. XIV-64 [d(FeN) = 1,92, d(NSi) = 1,73, d(SiC) = 1,89 Å, $\angle$FeNSi $\approx$ $\angle$SiNSi $\approx$ 120°]. Аналогичное строение имеет молекула $Cr\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$.

19) Наиболее обычной для координационного числа 4 является тетраэдрическая конфигурация. Она иногда возникает даже тогда, когда центральный атом имеет свободные валентные электроны. Структура правильного тетраэдра установлена, в частности, для молекул VCl_4 в $MoCl_4$. В обоих этих случаях ядерная симметрия доминирует над электронной, которая требовала бы занятия свободными валентными электронами собственных координационных мест. Последнее характерно для молекулы $TeCl_4$, в которой свободная электронная пара теллура занимает положение, соответствующее по направлению одному из углов основания тригональной бипирамиды (рис. XIV-65). Подобным же образом две свободные электронные пары центрального атома дополняют до октаэдра плоскую квадратную структуру иона $[BrF_4]^-$ и молекулы XeF_4. Применительно к ионам типа AB_4 структура плоского квадрата с комплексообразователем в центре характерна для ряда комплексных производных Ni, Pd, Pt, Cu, Ag и Au.

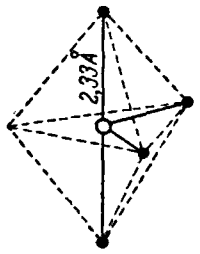


Рис. XIV-65. Схема строения молекулы $TeCl_4$.

20) По теории направленных валентностей возникновение структуры правильного тетраэдра возможно при гибридизации участвующих в образовании σ-связей электронов по типам sp^3 или d^3s, а квадратной структуры — по типам dsp^2 или d^2p^2. Такая трактовка часто дает хорошее согласие с опытом. Однако отмеченные выше случаи VCl_4, $MoCl_4$, XeF_4 и $[BrF_4]^-$ могут быть уложены в эту схему лишь с известной натяжкой. Неудовлетворительность ее с принципиальной стороны определяется тем, что она исходит из особенностей только самого центрального атома, а не всей внутренней сферы в целом.

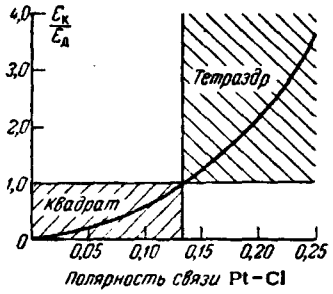


Рис. XIV-66. Возможные структуры иона $[PtCl_4]^{2-}$.

21) С точки зрения взаимодействии между лигандами квадратная структура энергетически возможна лишь при значениях $r_A/r_B > 0{,}41$ и становится выгоднее тетраэдрической только тогда, когда взаимное притяжение лигандов преобладает над их взаимным отталкиванием. Проведенный еще в 1946 г. приближенный расчет энергий кулоновского ($E_к$) и дисперсионного ($E_д$) взаимодействий лигандов для иона $[PtCl_4]^{2-}$ дал результаты, показанные на рис. XIV-66. Из него видно, что квадратная конфигурации энергетически выгоднее лишь при очень малой полярности связи Pt—Cl. Так как это, по всем данным, имеет место в действительности, теория как будто согласуется с опытом (рис. XIV-55).

22) Однако необходимо учитывать также, что конфигурация всегда устанавливается не для изолированного иона, а для входящего в состав кристалла (или раствора), где рассматриваемый ион, вообще говоря, принимает пространственную структуру, наиболее выгодную не для него самого, а для системы в целом. Часто одно совпадает

с другим, но нередки и исключения. Например, сам по себе плоский ион типа AB_4 должен был бы иметь квадратную структуру, тогда как исследование кристаллов $K[AuBr_4]\cdot 2H_2O$ показало, что ион $[AuBr_4]^-$ является плоским, но два брома находятся на иных расстояниях от золота (2,48 Å), чем два других (2,65 Å), т. е. под влиянием общей композиции кристалла структура иона существенно искажена. Еще более искажена квадратная форма иона $[ICl_4]^-$ в кристалле $K[ICl_4]\cdot H_2O$ (XIII § 1 доп. 93). В кристалле $Na[BF_4]$ анион характеризуется параметрами $d(BF) = 1{,}40 \div 1{,}42$ Å и $\angle FBF = 106 \div 111°$ (т. е. уже не является правильным тетраэдром), а в кристалле $Na_2[SnF_6]$ имеем для $d(SnF)$ два расстояния по 1,83, два по 1,92 и два по 1,96 Å (т. е. анион не является правильным октаэдром). Подобным же образом ядерные расстояния и валентные углы тетраэдрических молекул $SnBr_4$ в кристалле этого вещества не одинаковы, а изменяются в пределах $d(SnBr) = 2{,}37 \div 2{,}44$ Å и $\angle BrSnBr = 106{,}3 \div 111{,}2°$. Простейшим дополнительным примером может служить различие ядерных расстояний молекулы I_2 в кристалле иода (2,715 Å) и в индивидуальном состоянии (2,662 Å). Из изложенного следует, что рентгеноструктурный анализ кристаллов далеко не всегда дает правильное представление о строении соответствующих индивидуальных молекул или ионов.

К сожалению, это очень часто не учитывается: подлежащую рассмотрению частицу (молекулу или ион) как бы «вынимают» из кристаллической решетки и считают, что особенности ее строения обусловлены только внутренними взаимосвязями. В частности, близкое соседство атомов обычно рассматривается как свидетельство их валентной связанности, хотя иногда оно может быть просто результатом принудительного сближения под действием общего силового поля кристалла.

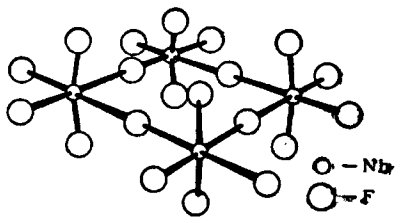


Рис. XIV-67. Структура $(NbF_5)_4$.

23) Наиболее характерной структурной формой для индивидуальных молекул AB_5 является тригональная бипирамида (что по теории направленных валентностей отвечает гибридизация dsp^3 или d^3sp). Примером может служить анион комплекса $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$, имеющий $d(CuCl) = 2{,}35$ (в основании) и 2,32 Å (в вершинах). Наличие при центральном атоме свободных электронов обычно ведет к возникновению структуры квадратной пирамиды, характерной, например, для молекулы BrF_5 (VII § 4 доп. 24) или иона $[TeF_5]^-$ [с $d(TeF) = 1{,}96$ (в основании) и 1,84 Å (в вершине)]. Интересно, что она наблюдалась и на анионе комплекса $[N(C_2H_5)_4][InCl_5]$ [с $d(InCl) = 2{,}46$ (в основании) и 2,42 Å (в вершине)], хотя при In^{III} и нет свободных электронов. У кристаллогидратов квадратная пирамида нередко дополняется до октаэдра молекулой воды. В качестве примера можно рассмотреть соль $(NH_4)_2[OV(NCS)_4]\cdot 5H_2O$, аниона которой имеет строение $[OV(NCS)_4OH_2]^{2-}$, причем $d(OV) = 1{,}62$, $d(VN) = 2{,}04$ и $d(V-OH_2) = 2{,}22$ Å. Кристаллы безводных соединений AB_5 часто строятся не из индивидуальных молекул, а из образований полимерного типа. Хороший пример дает NbF_5, кристалл которого слагается из показанных на рис. XIV-67 тетрамеров [с $d(NbF) = 2{,}06$ для мостиковых и 1,77 Å для концевых атомов фтора]. В их структуре особенно интересно то, что $\angle NbFNb = 180°$. С NbF_5 изоструктурны TaF_5, MoF_5 и WF_5 несмотря на наличие у атомов Mo и W свободного электрона, тогда как кристаллы тоже изоструктурных $NbCl_5$ и $MoCl_5$ слагаются из димеров (двух октаэдров с общим ребром из атомов хлора). Отмечалось, что для элементов 10 ряда аналогов относительная характерность координационного числа 5 определяется неравенством $Ni \gg Pd > Pt$. По комплексам с координационным числом 5 имеется обзорная статья*.

24) При координационном числе шесть идеален симметрия явно доминирует над электронной: структура правильного октаэдра (по теории направленных валентно-

* Саккони Л., Успехи химии, 1969, № 12, 2129.

стей характерная лишь для гибридизации d^2sp^3) возникает у молекул при разнообразных электронных характеристиках центрального атома. Наиболее полно она представлена фторидами $ЭF_6$, где Э не только S, Se, Te, Mo, W, но и Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pt (имеющие при центральном атоме электронов больше). По-видимому, единственным исключением является молекула XeF_6, для которого вероятна структура искаженного октаэдра. Подобным же образом правильные октаэдры карбонилов $Э(CO)_6$ характерны не только для Cr, Mo, W, но и для ванадия (имеющего на один электрон меньше). С другой стороны, они же характерны для ионов $[SeCl_6]^{2-}$ и $[TeCl_6]^{2-}$, в которых каждый из центральных атомов имеет свободную электронную пару.

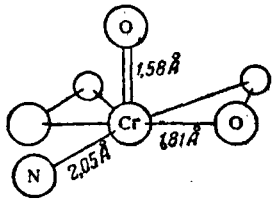


Рис. XIV-68. Схема строения $C_5H_5N \cdot CrO_5$.

Некоторые лиганды иногда стабилизируют координационное число 6 таких центральных атомов, для которых эта координация обычно не характерна. Примерами могут служить этилендиаминовые комплексы $[HgEn_3](ClO_4)_2$ и $[CuEn_3]SO_4$. Интересно схематически показанное на рис. XIV-68 строение продукта присоединения пиридина к перекиси хрома (VIII § 5 доп. 34).

25) Соединения с координационным числом с е м ь у центрального атома встречаются редко. Для них характерны структуры тригональной призмы с седьмой частицей против одной из граней (рис. IX-67) и пентагональной бипирамиды. Примером первого типа может служить ион $[ZrF_7]^{3-}$ (X § 7 доп. 55), примером второго — ион $[UF_7]^{3-}$ (XI § 7 доп. 78). Несколько особняком стоит показанная на рис. XIV-69 структура $CrO_4(NH_3)_3$. Случай $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$ интересен очень резким искажением симметрии пентагонально-бипирамидального иона под влиянием электростатических взаимодействий между атомами Cr, O и N: в нем $d(UO) = 1{,}60$ и 1,73 Å, $\angle OUO$ равен не 180°, а 175,5°, $d(UN) = 2{,}38$ и 2,48 Å, средние значения $d(NC) = 1{,}32$ и $d(CS) = 1{,}47$ Å, но одна из последних связей аномально короткая ($d = 1{,}35$ Å), $\angle NCS$ не 180°, а 169 — 177°. Однако не исключено, что за основу расшифровки была просто принята неправильная модель (ср. XII § 2 доп. 30).

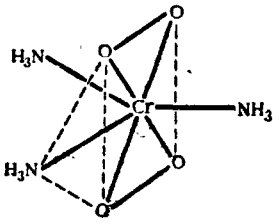
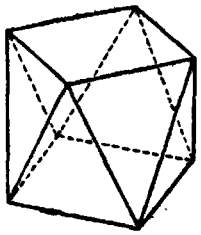


Рис. XIV-69. Схема строения $CrO_4(NH_3)_3$.


Рис. XIV-70. Квадратная антипризма.

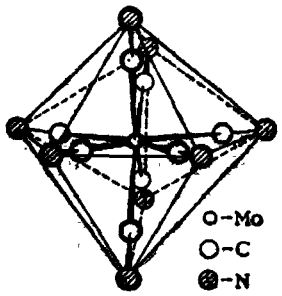


Рис. XIV-71. Строение иона $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

26) Наиболее характерными представителями соединений с координационным числом в о с е м ь у центрального атома являются $Na_3[TaF_8]$ и $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. В анионе первого из них [$d(TaF) = 1{,}98$ Å, $\angle FTaF = 75°$] атомы фтора располагаются по углам квадратной антипризмы (рис. XIV-70). Аналогичную структуру имеет, например, K_2ReF_8, тогда как ион $[PaF_8]^{3-}$ представляет собой почти правильный куб [$d(PaF) = 2{,}21$ Å]. Строение аниона $[Mo(CN)_8]^{4-}$, в котором $d(MoC) = 2{,}15$ и $d(CN) = 1{,}15$ Å, показано на рис. XIV-71. Тот же тип характерен для перхромата K_3CrO_8, но анион несимметричен [4 расстояния $d(CrO)$ не равны 4 другим: 1,85 и 1,94 Å]. Интересна структура кристаллогидрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, в котором $d(UO) = 1{,}76$ Å, группы NO_3 бидентатны с $d(UO) = 2{,}50 \div 2{,}55$ Å, из 6 молекул H_2O две являются лигандами с $d(UO) = 2{,}40$ Å (рис. XIV-72), а остальные располагаются в пустотах решетки. Этим

и обусловлена гораздо более прочная связь двух молекул воды по сравнению с остальными четырьмя (ср. XI § 7 доп. 37).

27) Изредка встречающееся координационное число девять наиболее отчетливо выявлено в K_2ReH_9 (VII § 6 доп. 60) и кристаллогидрате $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Как видно из рис. XIV-73, катион $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$ представляет собой трехгранную призму, по углам и серединам граней которой располагаются молекулы воды.

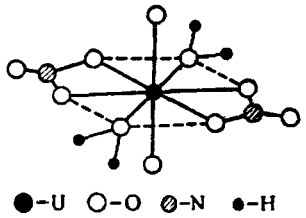


Рис. XIV-72. Схема строения $UO_2(NO_3)_2(OH_2)_2$.

28) Примером соединений с очень редким КЧ 10 может служить $[La(OH_2)_4$ (ЭДТА)$]\cdot 3H_2O$, где ЭДТА — сокращенное обозначение гексадентатного аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты (доп. 7). Несколько чаще встречаются соединения с КЧ 12. Оно характерно, в частности, для $Zr(BH_4)_4$, где атом Zr координирован 12 атомами водорода (рис. XIV-74), и комплексных анионов Ce^{III}, Ce^{IV}, Th^{IV} общего типа $[Э^n(NO_3)_6]^{(6-n)-}$, где комплексообразователь бидентатно координирован нитрат-ионами [d(ThO) = 2,63 Å] с общим его окружением по типу икосаэдра (рис. XI-5). Интересна структура кристалла Re_2O_7, в котором атомы рения поочередно тетра- и гексакоординированы (рис. XIV-75).

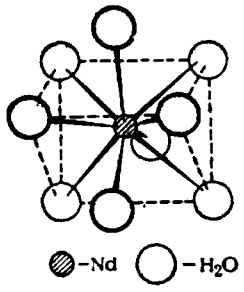


Рис. XIV-73. Строение иона $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$.

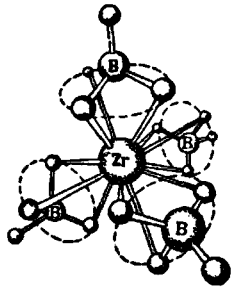


Рис. XIV-74. Схема строения молекулы $Zn(BH_4)_4$.

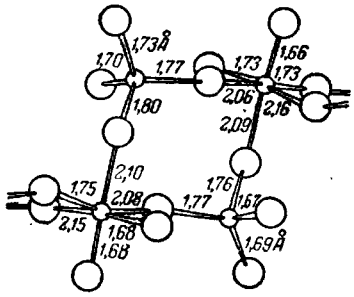


Рис. XIV-75. Схема строения кристалла Re_2O_7.

29) В порядке подведения итогов изложенного выше можно констатировать, что пространственная конфигурация должна, вообще говоря, зависеть от следующих основных факторов:

а) собственной электронной симметрии, центрального атома (что соответствует идеям теории направленных валентностей и часто переоценивается);

б) объемных соотношений во внутренней сфере (ср. XII § 2);

в) характера взаимодействия лигандов с центральным атомом и друг с другом (доп. 21);

г) общего характера композиции всей системы, в которой данная конфигурация возникает (что часто недооценивается).

По существу всегда должно иметь место совокупное влияние всех перечисленных факторов. Установить, какой из них и когда играет основную роль при выборе конфигурации, в общей форме пока невозможно. Отсюда непосредственно вытекает принципиальная допустимость различных теоретических подходов к структурным проблемам. Пригодность того или иного из них должна, очевидно, контролироваться опытом.

30) Изложенное в основном тексте по вопросу об объемных соотношениях комплексообразователя и аддендов представляет собой общее правило, из которого имеются отдельные исключения. Так, для Ag^+ как комплексообразователя характерны анионы $[AgCl_2]'$ и $[AgI_4]'''$, хотя по размерам иод и больше хлора. Иногда наблюдается также зависимость координационного числа от природы иона внешней сферы.

31) Хорошим примером последовательного изменения структурных параметров при комплексообразовании могут служить приводимые ниже данные:

	BF_3	CH_3CNBF_3	$CH_3NH_2BF_3$	BF_4^-
d(BF), Å . . .	1,30	1,32	1,37	1,43
∠FBF°	120	114	111	109,5

Взаимодействие BF_3 с ацетонитрилом сравнительно слабо и на параметрах исходной молекулы сказывается мало. Более прочное комплексообразование с метиламином [d(BN) = 1,58 Å] влияет на эти параметры уже сильнее, и они приближаются к характерным для BF_4^-.

32) Образование комплексного аниона из соответствующих элементарных ионов обычно сопровождается некоторым уменьшением ядерного расстояния между центральным атомом и лигандами по сравнению с суммой их эффективных ионных радиусов. Вследствие допустимости такого сжатия, обусловленного наличием *односторонней* деформации лигандов комплексообразователем, критические объемные соотношения для тех или иных структур становятся применительно к внутренней сфере комплексов иными, чем в обычных кристаллических решетках с их *многосторонней* деформацией (XII § 2 доп. 58). Поэтому проводимые на основе эффективных радиусов модельные расчеты максимально возможных для данных комплексообразователей и аддендов координационных чисел не всегда подтверждаются опытом. В частности, это видно на ионе $[BF_4]^-$, так как по отношению $R_к/R_A$, равному 0,20/1,33 = 0,15, ион B^{3+} должен был бы присоединять максимально три иона F^-.

33) Довольно закономерное изменение взаимодействий в комплексном анионе наблюдается на цианидах цинка и его аналогов:

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Расстояние между центрами Э—CN, Å	2,71	2,78	2,77
Радиус комплексообразователя, Å	0,83	1,03	1,12
Эффективный радиус CN^-, Å . .	1,88	1,75	1,65

Так как из решеток щелочных цианидов радиус CN^- вычисляется равным 1,92 Å, оказывается, что во всех трех соединениях имеет место некоторое сжатие, заметно усиливающееся при переходе от Zn к Hg.

34) Из только что рассмотренного материала вытекает, что внутренняя сфера может сохранять достаточную для ее существования устойчивость и без наличия наиболее тесного контакта между комплексообразователем и аддендами. Это обстоятельство играет, по-видимому, существенную роль при образовании различных *гетерополикислот* и их солей. По соединениям данного типа имеется монография *.

Как уже отмечалось ранее (IX § 5 доп. 50), гетерополикислотами называются комплексные производные кислородных кислот, в которых ионы O^{2-} полностью или частично заменены на кислотные остатки других кислот. Аналогичные соединения известны также для ряда амфотерных и даже основных гидроокисей. В качестве комплексообразователя могут, таким образом, фигурировать многие элементы. Заменяющими ионы O^{2-} аддендами являются по преимуществу ионы $Mo_2O_7^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, реже ионы VO_3^-, $V_2O_6^{2-}$, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-} и TeO_4^{2-}. В тех случаях, когда комплексообразователь и центральный атом адденда одинаковы, получаются *изополикислоты* (VIII § 5 доп. 29).

35) По своему составу гетерополикислоты содержат максимально 6 частиц лиганда на один атом комплексообразователя. Поэтому, например, для P, Si и B их производят от неизвестных в свободном состоянии гидратных форм $H_7[PO_6]$, $H_8[SiO_6]$, $H_9[BO_6]$. В предельном случае замещения всех шести кислородов, например, на $W_2O_7^{2-}$ полу-

* Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962. 424 с.

чаются следующие формулы: $H_7[P(W_2O_7)_6]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, $H_9[B(W_2O_7)_6]$. Для каждой из этих кислот известны и кислые, и средние соли. Примером последних может служить прекрасно кристаллизующийся и хорошо растворимый в воде вольфрамосиликат калия состава $K_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 14H_2O$. Свободные кислоты кристаллизуются изоморфно друг с другом, давая два ряда кристаллогидратов — с 28 и 22 H_2O. При нагревании кристаллизационная вода удаляется без нарушения структуры комплекса. Кроме P, Si и B производные гетерополикислот с $Mo_2O_7^{2-}$ или $W_2O_7^{2-}$ в качестве лигандов известны для As, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce, Th и некоторых других элементов.

36) Образование гетерополикислот с радикалами MoO_4 и WO_4 во внутренней сфере характерно главным образом для H_5IO_6 и H_6TeO_6, а также амфотерных и основных гидроокисей ряда элементов (Cr, Al, Fe, Co, Cu и др.). Предельные гетерополикислоты рассматриваемого типа отвечают формулам: $H_5[I(WO_4)_6]$, $H_6[Te(MoO_4)_6]$, $H_9[Fe(WO_4)_6]$, $H_{10}[Cu(MoO_4)_6]$ и т. д. Для большинства из них известны лишь кислые

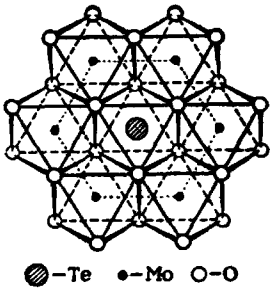


Рис. XIV-76. Строение иона $[Te(MoO_4)_6]^{6-}$.

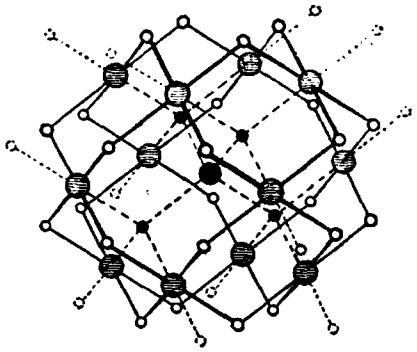


Рис. XIV-77. Схема координации в ионе $[\ni W_{12}O_{40}]^{n-}$.

соли. Примерами средних солей могут служить $Na_5[I(WO_4)_6]\cdot 8H_2O$ и $Na_5[I(MoO_4)_6]\cdot 13H_2O$. Как видно из рис. XIV-76, установленная рентгеновским анализом кристалла $(NH_4)_6[Te(MoO_4)_6]\cdot 7H_2O$ структура гетерополианиона данного типа очень компактна.

37) Благодаря возможности неполного замещения кислорода и вхождения в молекулу одновременно различных кислотных остатков, число известных гетерополикислот и их производных чрезвычайно велико. Например, гидрату $H_7[PO_6]$ могут отвечать типы $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[PO(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[PO_2(Mo_2O_7)_4]$ и т. д., $H_7[P(V_2O_6)_6]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_3(V_2O_6)_3]$ и т. д. То же самое относится к гетерополикислотам с ионами $\ni O_4^{2-}$ в качестве лигандов. От природы последних сильно зависит цвет рассматриваемых соединений. Так, ион $Mo_2O_7^{2-}$ сообщает им желтую или оранжевую окраску, ион $W_2O_7^{2-}$ часто обусловливает появление желтых оттенков, ион VO_3^- окрашивает обычно в желтый, ион $V_2O_6^{2-}$ в фиолетово-красный, ион CrO_4^{2-} в оранжево-красный цвет. Гетерополикислоты с остальными ионами $\ni O_4^{2-}$ в качестве лигандов большей частью бесцветны.

38) Помимо производных от гидратных форм с координационным числом 6 известен ряд соединений рассматриваемого типа, производящихся и от более бедных водой гидратов. Сюда относятся, например, соли таких гетерополикислот, как $H[PO_2(VO_3)_2]$, $H_2[PO_3(VO_3)]$, $H_3[AsO_3(SO_4)]$, $H_3[As(CrO_4)_4]$ и т. д., а также многие известные большею частью лишь в виде солей изополикислоты, например, хромового ряда:

H_2CrO_4	$H_2[CrO_3(CrO_4)]$	$H_2[CrO_2(CrO_4)_2]$	$H_2[CrO(CrO_4)_3]$
хромовая кислота	двухромовая кислота	трихромовая кислота	тетрахромовая кислота

По мере усложнения состава изополикислот сила их обычно повышается. В частности, двухромовая кислота значительно сильнее хромовой (VIII § 5 доп. 29).

39) Несмотря на громадное разнообразие состава гетерополикислот для подавляющего их большинства характерен ряд общих свойств. Так, почти все они являются сильными кислотами, хорошо растворимыми не только в воде, но также в эфире и некоторых других органических жидкостях. По их экстракции из водной среды такими жидкостями имеется обзорная статья *.

40) Соли гетерополикислот, как правило, хорошо растворимы в воде и прекрасно кристаллизуются. Труднее других растворимы обычно соли NH_4^+, Cs^+, Ag^+, Hg_2^{2+} а также объемистых комплексных и органических катионов. Для всех гетерополикислот характерно легкое разрушение их избытком щелочи, тогда как по отношению к кислотам устойчивость отдельных их представителей весьма различна.

41) Рассмотренная выше трактовка строения гетерополикислот была намечена еще в 1908 г. и основывалась на обобщении результатов их изучения аналитическими и физико-химическими методами. На протяжении четверти века правильность этой трактовки сомнениям не подвергалась. Однако полученные позднее данные прямых структурных определений приводят в некоторых случаях к существенно иным выводам, как то видно из следующего примерного сопоставления:

Старые формулы	Новые формулы
$H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot mH_2O$	$H_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot(m+2)H_2O$
$H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot mH_2O$	$H_4[Si(W_3O_{10})_4]\cdot(m+2)H_2O$
$H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot mH_2O$	$H_5[B(W_3O_{10})_4]\cdot(m+2)H_2O$

Схема координации атомов в ионах $[ЭW_{12}O_{40}]^{n-}$ (где Э — P, Si, B) показана на рис. XIV-77. Как видно из него, структура представляет собой кубооктаэдр (ср. среднюю фигуру рис. XII-19), по 12 углам которого расположены атомы вольфрама (заштрихованные кружки). В центре кубооктаэдра находится основной комплексообразователь (большой черный кружок), тетраэдрически окруженный четырьмя кислородами (малые черные кружки), около каждого из которых, помимо центрального атома, координировано по 3 атома вольфрама. Каждый из последних координационно связан одновременно с шестью кислородами, из которых пять располагаются вне кубооктаэдра (малые белые кружки). Устойчивость структуры дополнительно обеспечивается кислородными связями между атомами вольфрама. Ион $[ЭW_{12}O_{40}]^{n-}$ представляет собой замкнутое целое, непосредственно не связанное с другими такими же ионами.

42) Новые формулы гетерополикислот отличаются от старых и по координационному числу центральных комплексообразователей (4, а не 6), и по основностям образующихся кислот. Основности эти находятся в видимом противоречии с существованием таких солей, как упоминавшийся выше вольфрамосиликат калия. Однако критический анализ имеющегося экспериментального материала приводит, по-видимому, к снятию этого противоречия: высокозамещенные производные, например комплекс $K_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 14H_2O$, представляют собой двойные соединения гетерополисоли с солью той кислоты, которая входит в состав гетерополианиона (т. е., например, можно записать $K_4[Si(W_2O_7)_4]\cdot 2K_2W_2O_7\cdot 14H_2O$ или $K_4[Si(W_2O_7)_4]\cdot 4KHWO_4\cdot 12H_2O$).

До настоящего времени выполнены сравнительно немногие структурные определения отдельных гетерополисоединений, и поэтому общая перестройка их систематики на новой основе была бы преждевременна. Однако представляется вероятным, что эта новая основа по существу рациональнее старой и для других случаев. По кристаллическим структурам гетерополисоединений имеется обзорная статья **.

43) С точки зрения общей систематики комплексных соединений, близко к гетеро- и изополикислотам стоит *многоядерные* комплексы, характерной особенностью которых является одновременное наличие в одной и той же внутренней сфере двух или более основных комплексообразователей. Относящиеся сюда вещества довольно многочис-

* Алимарин И. П., Судаков Ф. П., Клятина В. И., Успехи химии, 1965, № 8, 1368.
** Бабад-Захрапин А. А., Успехи химии, 1958, № 11, 1373.

лены, но еще сравнительно мало изучены. Примерами их могут служить следующие соединения:

А) $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]X_5$ *Б*) $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]X_4$

В) $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]X_3$ *Г*) $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]X_3$

Каждый из основных комплексообразователей (Cr или Co) обладает здесь характерным для него координационным числом 6, и каждый осуществляющий комплексную связь между ними кислород гидроксильной группы — координационным числом 3 (как в ионе оксония). Пространственная структура внутренних сфер трех первых соединений хорошо передается схемами рис. XIV-78. Последнее соединение может быть произве-

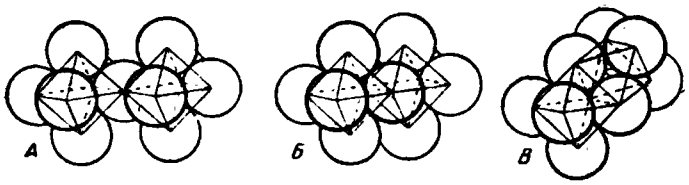


Рис. XIV-78. Схемы структур многоядерных комплексных соединений.

дено от схемы рис. XIV-78, *В* путем добавления к ней еще одного октаэдра. Многие многоядерные комплексы прекрасно кристаллизуются и отличаются большой устойчивостью.

Рентгеноструктурное исследование комплекса $[(NH_3)_4Co(OH_2)Co(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$ показало, что строение его катиона отвечает приведенному на рис. XIV-79. Значительное различие длин однотипных ядерных расстояний обусловлено общей композицией кристалла (т. е. влиянием ионов Cl^- и молекул H_2O).

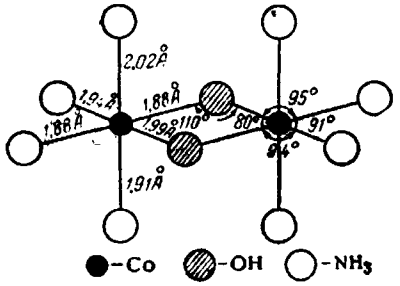


Рис. XIV-79. Строение иона $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]^{4+}$.

44) Интересным особым классом комплексов являются т. н. *внутрикомплексные* соединения (иначе — х е л а т ы), в которых комплексообразователь одновременно связан с двумя или более атомами одного и того же лиганда. Простейшим примером может служить гликоколят меди $[(NH_2CH_2COO)_2Cu]$, в котором каждый аминоацетат-анион присоединен к Cu^{2+} валентной связью через кислород и донорной через азот. Центральный атом оказывается тем самым как бы втянутым внутрь лиганда (отчего соединения такого типа и получили название внутрикомплексных). Такая функция лигандов характерна, в частности, для «трилона» (X § 2 доп. 88), по комплексообразующей способности которых имеется обзорная статья *.

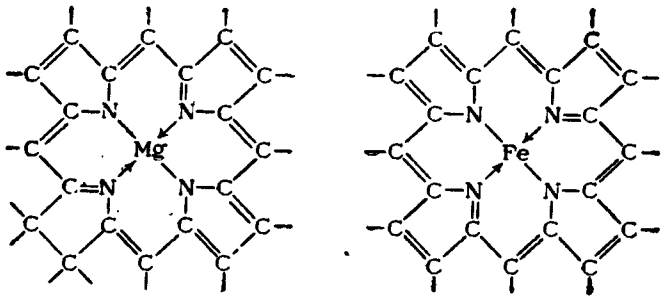
Как правило, типичные хелаты лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде. Их водные растворы показывают ничтожную электропроводность. По отношению к различным реактивам внутрикомплексные соединения большей частью весьма устойчивы. Например, из раствора гликолята меди последняя не осаждается сероводородом.

45) Образование хелатов часто используется в аналитической химии (ср. § 1 доп. 207). К числу соединений этого типа относятся такие важные для жизни вещества, как хлорофилл (X § 3 доп. 9) и гемоглобин (X § 3 доп. 18), ядра которых схематически показаны на рис. XIV-80. Как видно из него, со структурной точки зрения оба

* Дятлова Н. М., Ластовский Р. П., Успехи химии, 1965, № 7, 1153.

эти катализатора жизненных процессов сходны друг с другом. По кристаллохимии внутрикомплексных соединений имеются обзорные статьи *.

46) Из рассмотренного в основном тексте вытекает, что типичными комплексообразователями должны быть многозарядные ионы со сравнительно небольшим объемом. Так как элементарные анионы характеризуются небольшими зарядами и значительными объемами, роль комплексообразователя для них малохарактерна. Однако отдельные представители подобных комплексов все же известны, даже помимо аммонийных и



А *Б*

Рис. XIV-80. Схема ядер хлорофилла (*А*) и гемоглобина (*Б*).

оксонневых соединений. Из последних наиболее интересен основной ацетат бериллия (XII § 1 доп. 60), в котором центральным комплексообразователем с координационным числом 4 является ион кислорода. Значительно характернее для него координационное число 3, проявляющееся в ионе OH_3^+, комплексе $[O(HgCl)_3]Cl$ (XII § 4 доп. 79) и др.

47) Для F^- роль центрального атома характерна гораздо менее, чем для кислорода. Помимо $Na[F(SnF_2)_2]$ (X § 6 доп. 68), в качестве примера может быть приведена соль состава $K[F(SbF_3)_4]$, строение аниона которой (по рентгеноструктурным данным) схематически показано на рис. XIV-81. Интересен ион $[H_3BHBH_3]^-$ (XI § 1 доп. 106) с H^- в качестве центрального атома. То же относится, по-видимому, и к ионам $[(OC)_5ЭНЭ(CO)_5]^-$, где Э—Cr, Mo, W [а $d(CrCr) = 3{,}41$ А].

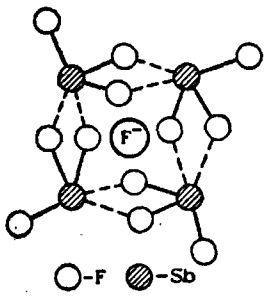


Рис. XIV-81. Схема строения иона $[F(SbF_3)_4]^-$.

48) Производные ряда аннонов с ионами Ag^+ в качестве аддендов образуются при растворении некоторых труднорастворимых солей серебра в концентрированном растворе $AgNO_3$ (или $AgClO_4$). Исходя, например, из AgI, можно получить двойное соединение $AgI \cdot 2AgNO_3$, свойства которого указывают на структуру $[IAg_3](NO_3)_2$ с ионом I^- в качестве комплексообразователя. Аналогичные комплексы известны также для ионов CN^- и SCN^-, тогда как для брома и хлора координационное число понижается и образующиеся продукты отвечают типу $[ГAg_2]NO_3$. Как уже отмечалось ранее (XIII § 2 доп. 78), большинство этих соединений характеризуется определенными температурами плавления. Аналогичный характер имеют производные серы и ее аналогов (XIII § 2 доп. 110). Вероятно, то же относится к желтому веществу, образующемуся при взаимодействии AsH_3 с концентрированным раствором $AgNO_3$: его состав — $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$ — согласуется со строением $[AsAg_6](NO_3)_3$. При образовании подобных соединений основную роль играет, вероятно, взаимная поляризация комплексообразователя и аддендов.

49) Если увеличение координационного числа влияет подобно понижению температуры, то повышение последней должно на некоторой стадии вести к уменьшению ко-

* Шугам Е. А., Успехи химии, 1954, № 5, 622.

Шугам Е. А., Школьникова Л. М., Успехи химии, 1959, № 7, 889.

ординационного числа, связанному с частичным или полным распадом комплекса. Очевидно, что такое уменьшение координационного числа произойдет тем легче (т. е. при тем более низкой температуре), чем более благоприятные условия для него имеются в самой исходной структуре.

50) Так как наименьшим поляризующим действием обладают очень объемистые комплексные (или органические) катионы, с их помощью удается иногда стабилизировать малоустойчивые аннопы, обычные соли которых не могут быть получены. Например, действием хлора при 0 °С на раствор $AsCl_3$ и $[N(C_2H_5)_4]Cl$ в $CHCl_3$ был синтезирован оранжевый $[N(C_2H_5)_4][AsCl_6]$ (т. пл. 147 °С с разл.).

51) Оценка относительной прочности отдельных комплексных связей возможна пока лишь в самых общих чертах. Что касается значения природы *комплексообразователя*, то характеризующиеся более сильным поляризующим действием ионы с 18-электронными и незаконченными внешними оболочками при прочих (заряд, радиус) равных условиях являются гораздо более типичными комплексообразователями, чем 8-электронные ионы. Например, для Tl^{3+} (1,05 Å) известны разнообразные ацидокомплексы, а Y^{3+} (1,06 Å) их почти не образует. Точно так же почти неизвестны ацидо-комплексы для Ca^{2+} (1,06 Å) и Sr^{2+} (1,27 Å), тогда как для Cd^{2+} (1,03 Å) и Pb^{2+} (1,32 Å) они довольно характерны.

52) Собственная деформируемость комплексообразователя сказывается на комплексной связи различно, в зависимости от природы лигандов. Если последние трудно деформируемы, то роль ее, как правило, невелика. Наоборот, если лиганды легко деформируемы, наличие легкой деформируемости комплексообразователя ведет к сильному закреплению комплексной связи. Вследствие этого различие между равными по заряду и близкими по радиусу 8-электронными комплексообразователями, с одной стороны, и 18-электронными (и обладающими незаконченной внешней оболочкой) — с другой, обычно проявляется тем резче, чем больше деформируемость лигандов. По той же причине прочность комплексных связей с труднодеформируемыми лигандами в ряду аналогично построенных комплексообразователей (т. е. по подгруппам периодической системы) обычно растет с уменьшением их радиусов, тогда как при наличии легко деформируемых лигандов для 18-электронных комплексообразователей нередко имеет место противоположная зависимость.

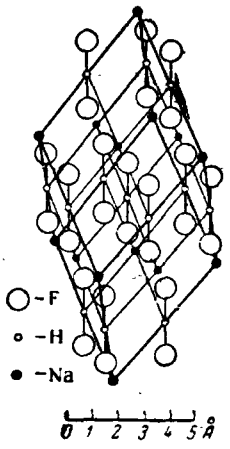


Рис. XIV-82. Кристаллическая структура $Na[HF_2]$.

53) Наблюдающееся для большинства комплексообразователей уменьшение устойчивости ацидо-комплексов по ряду одновалентных ионов F^-—Cl^-—Br^-—I^- обусловлено, по-видимому, быстрым возрастанием в этом ряду деформируемости лигандов, что, по-предыдущему (XIII § 3), благоприятствует возникновению односторонних деформаций и изменению структур, связанному с понижением координационного числа. Особенно резко это уменьшение устойчивости сказывается для сильно поляризующего и ничтожно малого (а потому особенно склонного к односторонней деформации) иона H^+ в качестве комплексообразователя. Действительно, из ацидо-комплексов водорода устойчивы только производные немногих трудно деформируемых аддендов, в частности иона F^-.

54) Хорошо кристаллизующиеся двойные фторнды типа $MF \cdot HF$ получены для всех щелочных металлов. Известен также $NH_4F \cdot HF$ (т. пл. 125 °С). Соли эти являются ацидо-комплексами водорода и по своей структуре отвечают формуле $M[HF_2]$ (рис. XIV-82). Образование иона $[HF_2]^-$ протекает со сжатием, так как эффективный радиус F^- в этом комплексе вычисляется равным 1,15 Å (против обычной его величины 1,33 Å). Однако такое заключение справедливо лишь в том случае, если оперировать условным, а не реальным эффективным радиусом фтора (ср. XII § 2 доп. 56).

55) Интересный материал дают результаты сопоставления свойств некоторых одиотипных комплексных производных трехвалентных элементов — аналогов по ряду

Co— Rh — Ir. Из наличия последовательного ослабления кислотной диссоциации иона $[Э(NH_3)_5OH_2]^{n+}$ при переходе от Co к Ir вытекает, что поляризующее действие комплексообразователя в этом ряду ослабевает. Между тем прочность комплексной связи хлора в ионе $[Э(NH_3)_5Cl]^{n+}$ при переходе от Co к Ir увеличивается. Этим убедительно подчеркивается основное значение для прочности рассматриваемой связи именно собственной деформируемости комплексообразователя.

56) Типичное для некоторых катионов $Э^{2+}$ изменение устойчивости комплексных производных сопоставлено ниже с такими их характеристиками, как ионные радиусы, поляризуемости (XIII § 3 доп. 8) и относительные поляризующие потенциалы (XIII § 3 доп. 15):

	Mn^{2+}	$<Fe^{2+}$	$<Co^{2+}$	$<Ni^{2+}$	$<Cu^{2+}$	$>Zn^{2+}$
r, Å	0,91	0,83	0,82	0,78	0,80	0,83
α	0,56	0,46	0,28	0,24	0,48	0,28
ПП	0,85	0,89	0,92	0,95	1,03	1,01

Как видно из этих данных, ход изменения устойчивости лучше всего согласуется с ходом изменения относительных поляризующих потенциалов (ПП). Возможно, что максимум на Cu^{2+} частично обусловлен и гораздо большей деформируемостью этого иона по сравнению с соседними.

57) Зависимость прочности комплексной связи от природы *лигандов* не может рассматриваться без одновременного учета химической природы комплексообразователя. Нельзя, например, сказать, что из ионов ряда $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$ (по которому их деформируемость быстро увеличивается) во всех случаях будет устойчивее связь F^- или I^-. Скорее здесь намечается следующая закономерность: по мере увеличения собственной деформируемости комплексообразователя наибольшая прочность комплексной связи перемещается по этому ряду от F^- к I^-. Действительно, для трудно деформируемых комплексообразователей (Al^{3+}, Si^{4+} и др.) более устойчивы комплексные фториды, а для легко деформируемых (Hg^{2+}, Ag^+ и др.) — иодиды (ср. XIII § 3 доп. 10).

Существование намеченной выше закономерности обусловлено, по-видимому, различным относительным значением в обоих случаях простого электростатического притяжения между комплексообразователем и лигандом и их взаимной поляризации (включая дисперсионный эффект и образование ковалентных связей). При трудно деформируемых комплексообразователях основную роль играет первый фактор, вследствие чего из одинаково заряженных ионов сильнее всего и притягивается наименьший по размерам (F^-). Напротив, при легко деформируемых комплексообразователях основная роль принадлежит поляризационному взаимодействию, которое сильнее всего проявляется в случае наиболее легко деформируемого лиганда (I^-). По конкурентной координации лигандов имеется обзорная статья *.

58) Несколько неожиданные результаты дает сопоставление относительной прочности координационных связей некоторых центральных атомов с O и S (в сопоставимых лигандах). Казалось бы, комплексообразователи с сильным полем и малой деформируемостью должны предпочитать кислород сере. Между тем было показано, что координационные связи Ti^{IV}, Nb^V и Ta^V с серой прочнее, чем с кислородом. Из близких по характеристикам ионов Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} первые два образуют более прочные связи с серой, а последние два (ровно как и Pd^{2+}) — с кислородом.

59) Если аддендом является анион кислородной кислоты, то присоединение его к комплексообразователю осуществляется обычно через кислород. Комплексная связь в этом случае должна быть тем прочнее, чем сильнее взаимная поляризация между комплексообразователем и кислородом, т. е. чем слабее последний поляризован центральным атомом самого аниона. Поэтому вхождение во внутреннюю сферу комплексов значительно характернее, например, для SO_4^{2-} и CO_3^{2-}, чем соответственно для ClO_4^- и NO_3^- (роль заряда центрального атома) или для CrO_4^{2-} и SO_3^{2-} по

* Гарновский А. Д., Осипов О. А., Булгаревич С. Б., Успехи химии, 1972, № 4, 648.

равнению с SO_4^{2-}—CO_3^{2-} (роль объема центрального атома). Однако благоприятные для комплексообразования условия создаются лишь в известном (хотя и довольно широком) интервале соотношений между силой поля комплексообразователя и центрального атома аннона. Нарушение этих соотношений в пользу последнего ведет к легкому уходу адденда из внутренней сферы, тогда как нарушение их в пользу комплексообразователя — к разрушению адденда с отщеплением от него осуществляющего комплексную связь кислорода, который один только остается во внутренней сфере.

60) Наличие в ионном адденде постоянного диполя повышает прочность его связи с комплексообразователем, и тем сильнее, чем больше деформируемость последнего. Из относящихся сюда ионов важнейшими являются OH^- и CN^-. Первый характеризуется большей, вероятно, величиной постоянного диполя и меньшим эффективным радиусом, второй — более легкой деформируемостью. По отношению к обоим применима намеченная выше для галоидных ионов закономерность: при относительно труднее деформируемых комплексообразователях устойчивее связь с OH^-, при легче деформируемых — с CN^-.

61) То обстоятельство, что для закрепления легко деформируемых дипольных аддендов во внутренней сфере собственная деформируемость комплексообразователя может иметь большее значение, чем его поляризующее действие, видно, например, из резкого повышения устойчивости комплексных ионов $[Э(CN)_4]^{2-}$ при переходе от Cd^{2+} к Hg^{2+}. С этой исключительно важной ролью собственной деформации центрального атома для закрепления CN^- тесно связано, вероятно, часто наблюдающееся именно у комплексных цианидов повышение устойчивости н и з ш и х валентностей комплексообразователя (при которых он является более легко деформируемым). Например, Mo и W, для которых, вообще говоря, характерна шестивалентность, в составе комплексных цианидов могут быть окислены максимально до пятивалентного состояния. Особый интерес с этой точки зрения представляют комплексы (например, $K_4[Ni(CN)_4]$), содержащие формально нульвалентный центральный атом.

62) Притяжение к комплексообразователю н е й т р а л ь н ы х аддендов сопровождается во многих случаях резким уменьшением их эффективных радиусов. Например, в кристаллической решетке аммиака эффективный радиус молекулы NH_3 равен 1,80 Å, а из данных для иона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ он вычисляется равным лишь 0,90 Å. Подобное сжатие должно отвечать прочному присоединению аммиака к комплексообразователю и, следовательно, высокой устойчивости комплексного иона. Действительно, некоторые соли $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ отщепляют аммиак лишь около 200 °C.

63) Ориентировочный расчет эффективной поверхностной плотности положительного заряда ($e/Å^2$) привел к значениям 0,27 для Mg^{2+} и лишь 0,015 для $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$. Следовательно, гидратированный катион оказался в 18 раз «слабее» негидратированного.

64) Из входящих во внутреннюю сферу нейтральных аддендов наиболее часто приходится встречаться с H_2O и NH_3. Обе эти молекулы находятся приблизительно в таком же отношении друг к другу, как OH^- и CN^-: вода характеризуется большей величиной диполя и меньшим объемом, аммиак — большей деформируемостью.

При комплексообразователях со сравнительно слабыми силовыми полями преобладающую роль играет о р и е н т а ц и я присоединяемого нейтрального адденда и основное значение для прочности комплексной связи имеет величина п о с т о я н н о г о диполя. Поэтому комплексная связь с водой оказывается в подобных случаях прочнее, чем с аммиаком, как это видно, например, из приводимых данных для солей лития:

Теплота образования (из твердых солей и газообразных аддендов)	Давление пара адденда (при 77 °C)
$LiBr + 2H_2O = LiBr \cdot 2H_2O + 30$ *ккал*	$LiI \cdot 2H_2O \rightleftarrows LiI \cdot H_2O + H_2O$ 4,5 *мм рт. ст.*
$LiBr + 2NH_3 = LiBr \cdot 2NH_3 + 26$ *ккал*	$LiI \cdot 2NH_3 \rightleftarrows LiI \cdot NH_3 + NH_3$ 20 *мм рт. ст.*

По мере усиления поляризующего действия комплексообразователя (и особенно его собственной деформируемости) все большее значение начинает приобретать деформируемость адденда. Так как последняя у аммиака значительно больше, возникающий

при поляризации индуцированный диполь будет у него больше, чем у воды. В результате сложения постоянного и индуцированного диполей получается результирующий диполь, величина которого в основном и определяет прочность электростатической связи нейтрального адденда с данным центральным атомом. Из изложенного выше следует, что при сравнительно слабо поляризующих и трудно деформируемых комплексообразователях (например, Ca^{2+}) величина результирующего диполя должна быть больше для воды, а при сильнее поляризующих и легче деформируемых (например, Cd^{2+}) — для аммиака.

Насколько велико при этом значение собственной деформируемости комплексообразователя, видно из приводимых ниже результатов приближенного теоретического расчета энергии комплексного присоединения H_2O и NH_3 к иону Ag^+ без учета (*А*) и с учетом (*Б*) собственной деформации последнего:

Реакции	*А*	*Б*
$Ag^+ + OH_2 = [Ag \cdot OH_2]^+$	+ 41,5	+ 47,5 *ккал*
$Ag^+ + NH_3 = [Ag \cdot NH_3]^+$	+ 40	+ 49 *ккал*

Как видно из этих данных, при отсутствии собственной деформации Ag^+ более прочной была бы его связь с водой, тогда как в действительности более прочна связь с аммиаком. Следует отметить, что приведенный расчет производился без учета дисперсионного взаимодействия, которое также должно быть бо́льшим в случае аммиака.

65) Склонность к комплексному присоединению воды возрастает по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса комплексообразователя, тогда как структура его внешней электронной оболочки играет второстепенную роль. Последнее видно из того, что соли Ag^+ (1,13 Å) и Tl^+ (1,49 Å) кристаллизуются большей частью без воды, т. е. ведут себя подобно солям Na^+ (0,98 Å), K^+ (1,33 Å) и Rb^+ (1,49 Å), соли Ni^{2+} (0,78 Å) кристаллизуются обычно с тем же числом молекул воды, как и соли Mg^{2+} (0,78 Å), и т. д. Отсюда следует, что при комплексном присоединении воды подобными ионами со сравнительно слабыми силовыми полями основное значение имеет ориентация ее молекул, а не их деформации.

При дальнейшем усилении поля комплексообразователя обычно происходит не закрепление связи молекулы воды во внутренней сфере, а ее ионизация по схеме $OH_2 \rightleftarrows OH^- + H^+ \rightleftarrows O^{2-} + 2H^+$. Примерами могут служить комплексные ионы $[Rh(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ и $[Pt(NH_3)_5OH_2]^{4+}$, для которых в растворе имеют место равновесия (справа даны значения соответствующих констант диссоциации):

$$[Rh(NH_3)_5OH_2]^{+++} \rightleftarrows [Rh(NH_3)_5OH]^{++} + H^+ \qquad K = 1 \cdot 10^{-6}$$

$$[Pt(NH_3)_5OH_2]^{++++} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5OH]^{+++} + H^+ \qquad K = 1 \cdot 10^{-4}$$

Комплексное присоединение воды, как таковой, оказывается поэтому характерным лишь для комплексообразователей, сила поля которых располагается в известном (хотя и весьма широком) интервале. Например, K^+ не образует устойчивых кристаллогидратов потому, что сила его поля слишком мала, а P^{5+} — потому, что сила его поля слишком велика.

66) В отличие от воды для комплексного присоединения *аммиака* структура внешней электронной оболочки комплексообразователя имеет первостепенное значение. Наиболее благоприятные условия создаются в данном случае при сочетании сильного поляризующего действия и сравнительно легкой деформируемости комплексообразователя, что характерно для большинства ионов с 18-электронными и незаконченными внешними оболочками.

Ионизация под действием силового поля комплексообразователя (по схеме $NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$ и т. д.) для аммиака гораздо менее характерна, чем для воды, и имеет место значительно реже (в частности, при взаимодействии NH_3 с ионами Hg^{2+}

и Au^{3+}). Изученными с количественной стороны ее примерами могут служить следующие данные:

$$[Rh(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows [Rh(NH_3)_5NH_2]^{2+} + H^+ \qquad K = 1 \cdot 10^{-12}$$

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H^+ \qquad K = 1 \cdot 10^{-8}$$

Сильное увеличение константы диссоциации при переходе от первого катиона ко второму обусловлено повышением положительного заряда не только самого комплексообразователя, но и комплексного иона в целом, вследствие чего затрудняется обратное внедрение во внутреннюю сферу раз отщепившегося иона H^+. Хотя по сравнению с ролью заряда самого комплексообразователя эффект этот имеет второстепенное значение, однако влияние его все же сказывается и во всех других аналогичных случаях кислотной диссоциации комплексного к а т и о н а (например, при ионизации находящейся во внутренней сфере молекулы воды). Напротив, при кислотной диссоциации а н и о н а увеличение его общего отрицательного заряда сопровождается уменьшением значений соответствующих констант, так как обратное присоединение отщепившегося иона H^+ при этом облегчается.

67) Сравнительная термическая устойчивость комплексных соединений с твкими летучими аддендами, как NH_3, H_2O и др., может быть оценена путем сопоставления для них давлений паров адденда при одинаковых температурах, или обратно — путем сопоставления тех температур, при которых достигается то или иное давление пара. Пользуясь этим методом, необходимо иметь в виду, что строго сопоставимые результаты получаются только в том случае, если распад рассматриваемых соединений идет по одинаковым схемам. Поэтому, например, сопоставление данных для $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ и $CaBr_2 \cdot 8NH_3$ уже не приводит к вполне надежным результатам, так как оба аммиката первоначально распадаются по разным схемам: первый с отщеплением сразу четырех молекул NH_3, а второй — только двух. Очевидно, что отщепление четырех молекул NH_3 создает давление пара значительно большее, чем отщепление двух. Прямое сопоставление данных для обоих аммиакатов привело бы поэтому к недооценке сравнительной прочности связи каждой отдельной частицы адденда с комплексообразователем в случае $CaCl_2 \cdot 8NH_3$.

68) Вопрос о термической устойчивости комплексов с нейтральными аддендами весьма сложен и даже для лучше других изученного случая аммиакатов различных металлов с анионами Cl^-, Br^- и I^- не поддается пока четкому теоретическому истолкованию. Приблизительно намечающиеся на основе опытного материала по этим соединениям закономерности сопоставлены ниже.

При допускаемых объемными отношениями координационных числах устойчивость аммиакатов, как правило, увеличивается по мере повышения заряда и уменьшения объема комплексообразователя. Например, аммиакаты Mg^{2+} (0,78 Å), в общем, устойчивее, чем Li^+ (0,78 Å), а аммиакаты Be^{2+} (0,34 Å) устойчивее, чем Mg^{2+}. Точно так же аммиакаты Co^{3+} значительно устойчивее, чем Co^{2+}. Однако аммиакаты Fe^{2+} более устойчивы, чем Fe^{3+}. Нередко наблюдается изменение относительной устойчивости при увеличении радиуса комплексообразователя, зависящее от аналитического координационного числа. Так, при большом числе присоединенных молекул NH_3 (10 или 8) устойчивее аммиакаты более объемистых Sr^{2+} и Cd^{2+}, а при малом (6 и менее) — меньших по радиусу Ca^{2+} и Zn^{2+}.

При равном заряде и близком радиусе аммиакаты ионов с 18-электронной или незаконченной внешней оболочкой, как правило, значительно более устойчивы, чем аммиакаты комплексообразователей со структурой инертного газа. Например, аммиакаты Cu^+ (0,98 Å) несравненно устойчивее аммиакатов Na^+ (0,98 Å), аммиакаты Ni^{2+} (0,78 Å) гораздо устойчивее аммиакатов Mg^{2+} (0,78 Å) и т. д.

Сложнее закономерность по отношению к природе аниона внешней сферы. Здесь для 8-электронных комплексообразователей чаще всего наблюдается увеличение устойчивости по ряду Cl^-—Br^-—I^-, а для 18-электронных — ее уменьшение по тому же ряду. Комплексообразователи с незаконченными внешними оболочками ведут себя

различно. Например, устойчивость аммиакатов $[Ni(NH_3)_6]Г_2$ по ряду $Cl^- — Br^- — I^-$ увеличивается, а аммиакатов $[Pt(NH_3)_4]Г_2$ уменьшается.

Весьма резко проявляется иногда зависимость от числа имеющихся в комплексе молекул NH_3, причем меньшему из них отвечает обычно приведенная выше закономерность, а большему часто обратная. Среди аммиакатов Pb^{2+} бромид отличается наибольшей устойчивостью при самом разнообразном числе присоединенных молекул NH_3, у аммиакатов Be^{2+} устойчивость по ряду $Cl^- — Br^- — I^-$ повышается даже при таких аналитических координационных числах, как 12 и 13, и т. д. Словом, все намеченные по термической устойчивости аммиакатов закономерности имеют пока только ориентировочный характер.

69) Наметить какие-либо общие закономерности, касающиеся термической устойчивости *кристаллогидратов*, должно быть еще гораздо труднее, так как вода может присоединиться не только к катионам, но и к анионам соли. Можно лишь сказать, что увеличение заряда и уменьшение объема катиона обычно способствуют повышению как числа молекул кристаллизационной воды, так и прочности их связи. Поэтому, например, соли K^+, Rb^+ и Cs^+ почти всегда выделяются в безводном состоянии, тогда как соли Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} (больший заряд), с одной стороны, и соли Li^+ (меньший объем), с другой, часто образуют устойчивые кристаллогидраты.

Приписывая кристаллизационную воду тому или иному из ионов образующей данный кристаллогидрат соли, обычно руководствуются лишь общими соображениями о его химическом характере и типичном для него координационном числе. Поэтому комплексные формулы кристаллогидратов в большинстве случаев нельзя рассматривать как точно установленные и правильнее сохранить для них пока обычное для двойных соединений с неизвестной структурой обозначение по типу, например, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$. В общем, для кристаллизационной воды характерно поглощение при 3550—3200 *см*$^{-1}$ (деформационные колебания O—H) и при 1630—1600 *см*$^{-1}$ (деформационные колебания H—O—H). По роли воды в кристаллических веществах имеются обзорные статьи *.

70) Точные указания на распределение воды в кристаллогидратах мог бы дать только их структурный анализ. Однако здесь также встречаются значительные трудности в определении расположения молекул воды, обусловленные малыми порядковыми номерами образующих ее элементов (XII § 2 доп. 21). Имеющиеся пока данные не всегда находятся в согласии с прежними представлениями. Например, для квасцов ранее принимались формулы типа $[Э(OH_2)_{12}](SO_4)_2M$ или $[Э(O_2H_4)_6](SO_4)_2M$, тогда как результаты рентгеновского анализа указывают на структуру $[Э(OH_2)_6](SO_4)_2[M(OH_2)_6]$, причем для калиево-алюминиевых квасцов $d(Al—OH_2) = 1{,}91$, $d(K—OH_2) = 2{,}98$ Å). Подобное более равномерное распределение воды отвечает часто наблюдающейся у ионных соединений тенденции к выравниванию объемов их отдельных структурных элементов за счет комплексного присоединения нейтральных аддендов. Хорошим примером отчетливого проявления этой тенденции является существование у никеля необычного для него координационного числа 8 в комплексе $[Ni(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$.

71) Результаты структурных исследований некоторых аммиакатов выявляют их интересные особенности. Так, в одинотипных октаэдрических комплексах $[Ni(NH_3)_4(NO_2)_2]$ и $[Ni(NH_3)_4(NCS)_2]$ расстояния $Ni — NH_3$ равны соответственно 2,07 и 2,15 Å, а расстояния $Ni — N$ (аниона) — 2,15 и 2,07 Å. Таким образом, в первом случае прочнее связь никеля с аммиаком и октаэдр из шести координированных около комплексообразователя атомов N (с четырьмя молекулами NH_3 в плоскости основания) по вертикали несколько вытянут, а во втором случае прочнее связь с анионом и октаэдр несколько сплющен. Следует отметить, что приведенные результаты не согласуются с положением рассматриваемых лигандов в спектрохимическом ряде (доп. 96).

---

* Бернал Дж. Д., Успехи химии, 1956, № 5, 643.

Макатун В. Н., Щегров Л. Н., Успехи химии, 1972, № 11, 1937.

72) На комплексе $[Co(NH_3)_5N_3]N_3$ можно видеть структурное различие обеих азидных групп: у внешнесферной оба расстояния $d(NN)$ почти одинаковы (1,16 и 1,17 Å), тогда как у внутрисферной существенно различны (1,15 и 1,21 Å). В обоих случаях они отличаются от параметров, характерных для молекулы HN_3 (IX § 1 доп. 94).

73) Интересно строение устойчивых лишь при низких температурах аммиакатов аммонийиодида. В $NH_4I \cdot 4NH_3$ каждый водород иона аммония образует слабую водородную связь с азотом аммиака [$d(NN) = 2{,}96$ Å] и соединение имеет ионную структуру: $[NH_4(NH_3)_4]I$. Напротив, в аммиакате $NH_4I \cdot 3NH_3$ четвертая водородная связь осуществляется с иодом и структура имеет молекулярный характер — $[NH_4(NH_3)_3I]$.

74) Некоторые комплексные соединения способны образовывать с органическими молекулами кристаллосольваты, имеющие характер аддуктов (V § 2 доп. 4). Хорошим примером является вещество состава $Ni(CN)_2(NH_3)(C_6H_6)$, схема основной структуры которого показана на рис. XIV-83. Совокупность таких плоских слоев дает объемную структуру [$d(Ni—CN) = 1{,}76$, $d(Ni—NC) = 2{,}15$, $d(Ni—NH_3) = 2{,}06$ Å], в пустотах которой располагаются молекулы C_6H_6, своим дисперсионным взаимодействием с ней обеспечивая ее устойчивость. Образование данного клатрата может быть использовано для извлечения бензола из смеси углеводородов и его очистки от примесей.

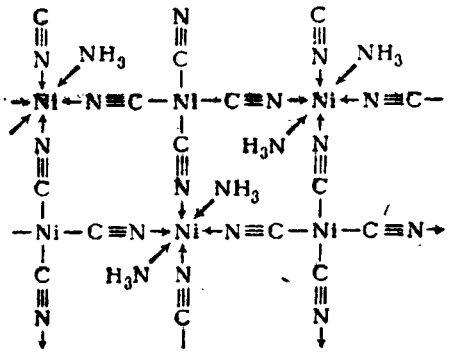


Рис. XIV-83. Схема слоя $Ni(CN)_2NH_3$.

Несмотря на очень тесное соседство с атомами Ni и группами CN, молекулы C_6H_6 взаимодействуют с ними только дисперсионно. Следовательно, малое расстояние между частицами в кристалле само по себе еще не означает, что они валентно (или координационно) связаны.

75) Интересным особым случаем является внедрение во внутреннюю сферу нейтральных молекул солей. Например, при взаимодействии растворов $[Co(NH_3)_5NCS](NO_3)_2$ и $AgNO_3$ образуется коричнево-желтое вещество состава $[Co(NH_3)_5NCS](NO_3)_2 \cdot AgNO_3$. Так как его растворы не дают реакции на Ag^+, действительному строению этого вещества должна отвечать формула $[Co(NH_3)_5NCSAg](NO_3)_3$ с нейтральной молекулой роданида серебра во внутренней сфере. Известен и ряд других подобных соединений.

76) Пожалуй, наиболее интересными из таких «двухслойных» комплексов (иногда неудачно называемых «сверхкомплексами») являются продукты присоединения BF_3 к цианидам. Помимо затронутого ранее производного молибдена (XI § 1 доп. 68), они были получены также для $K_2[Ni(CN)_4]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. Сюда же могут быть отнесены $K[B(FSO_3)_4]$ (XI § 1 доп. 64), $[Hg(SHg)_2]\Gamma_2$ (XII § 4 доп. 114) и др.

77) Иногда с этих позиций рассматривают и более или менее прочные внешнесферные ассоциаты. Например, константа диссоциации по схеме $[Pt(NH_3)_6]SO_4 \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5]^{++} + SO_4^{--}$ равна $3 \cdot 10^{-4}$, т. е. данный ассоциат довольно устойчив. Одинаково подобные же случаи характерны и для простых солей с многозарядными ионами. Примером может служить $ThSO_4^{++}$ с $K = 5 \cdot 10^{-4}$.

78) Помимо воды и аммиака в качестве нейтральных аддендов может фигурировать ряд других простейших молекул — H_2S, PH_3, SO_2 и т. д. Прочность связи с ними даже сильно поляризующих комплексообразователей обычно невелика. Особняком среди рассматриваемых аддендов стоит окись углерода, дающая с некоторыми металлами весьма характерные и довольно устойчивые комплексы.

79) Вопрос о внутреннем строении и причинах устойчивости *карбонилов металлов* является одним из трудных вопросов теории комплексных соединений. Его еще нельзя считать вполне разрешенным.

Большинство исследователей при трактовке строения карбонилов исходит из представлений о донорно-акцепторной связи (IX § 2 доп. 2). При этом молекула CO рассматривается как донор, атом металла — как акцептор. Каждая присоединяющаяся к атому металла молекула CO увеличивает таким образом число его внешних электронов на два.

Образование собственно карбонильных соединений характерно лишь для некоторых элементов, расположенных в 5—10 рядах аналогов. Наиболее типичные их формулы сопоставлены ниже:

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$[Mn(CO)_5]_2$	$Fe(CO)_5$	$[Co(CO)_4]_2$	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$[Tc(CO)_5]_2$	$Ru(CO)_5$	$[Rh(CO)_4]_2$	
	$W(CO)_6$	$[Re(CO)_5]_2$	$Os(CO)_5$	$[Ir(CO)_4]_2$	

Если отвлечься пока от малоустойчивого $V(CO)_6$, то простейшие относящиеся сюда соединения отвечают типам $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ и $Ni(CO)_4$. Атом Cr имеет в двух внешних слоях суммарно 14 электронов, атом Fe — 16 и атом Ni — 18. Так как каждая молекула CO добавляет еще по два электрона, все рассматриваемые комплексообразователи становятся обладателями одного и того же числа внешних электронов, а именно двадцати шести. Но это число равно суммарному числу электронов обоих внешних слоев атома инертного газа ($26 = 18 + 8$). Отсюда делается вывод, что атом комплексообразователя в карбонилах по своей электронной структуре стремится уподобиться атому следующего за ним инертного газа (Kr — для Cr, Fe и Ni).

Положение это распространяется и на такие соединения, как $Fe(CO)_4Г_2$, $Fe(CO)_4H_2$ и $Co(CO)_4H$ (так как, выступая в качестве донора, каждый атом Г или H добавляет во внешнюю оболочку комплексообразователя по одному электрону). Как следствие вытекает невозможность существования подобных производных никеля, а также одноядерных карбонилов марганца или кобальта. Таким образом, состав простейших карбонильных производных истолковывается весьма наглядно (но лишь чисто формально).

Однако некоторые карбонильные производные [$V(CO)_6$, $Fe(CO)_3Г_2$ и др.] в эту формальную схему не укладываются. Она вызывает также недоуменные вопросы по существу. В самом деле, например, атому хрома (№ 24) для достижения криптоновой конфигурации не хватает двенадцати электронов. Спрашивается, каким образом ядро с зарядом всего в 24 единицы может притянуть 12 избыточных электронов и почему ядро, например, цинка при своих 30 единицах заряда не притягивает всего лишь шесть электронов, недостающих атому Zn для достижения той же самой криптоновой конфигурации.

Тем не менее на карбонилах металлов особенно наглядно обнаруживается нарушение правила октета (VI § 3 доп. 12). Принципиальное значение имеет одновременно выявляющаяся возможность акцептирования электронных пар высоко лежащими энергетическими уровнями центрального атома.

80) Для соединений с устойчивой внутренней сферой заряд комплексного иона может быть экспериментально определен при помощи измерения электропроводности раствора производящейся от него соли. Так как при данной молярной концентрации электропроводность раствора тем больше, чем на большее число ионов распадается соль, принимая значение ее, например, для NaCl за единицу, приблизительно ту же величину получим и для других солей типа MX с одновалентными ионами. Для солей типа MX_2 или M_2X она оказывается приблизительно в два раза больше, для солей типа MX_3 или M_3X — в 3—3,5 раза и т. д. Приводимые ниже в качестве примера комплексные производные платины и железа дают в 0,001 *M*

растворах следующие значения относительной электропроводности (для сравнения приведены также некоторые простые соли):

	$LaCl_3$	$BaCl_2$	$NaCl$
	3,2	2,2	1
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
4,2	3,2	1,9	0,8
$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_2[PtCl_6]$	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
4,7	3,5	2,1	0,9

Найдя значение электропроводности для раствора того или иного устойчивого комплекса, тем самым узнают, на сколько отдельных ионов он распадается, и отсюда находят валентность комплексного иона в целом. Если одновременно известны и результаты химического анализа комплекса, то сразу выясняется, сколько ионов адденда располагается во внутренней и сколько во внешней сфере. Измерение электропроводности растворов является, таким образом, одним из важных методов выяснения структуры комплексных соединений.

81) Как уже отмечалось ранее (VII § 5 доп. 15), в результате неодинакового связывания окисленной и восстановленной форм может сильно меняться значение окислительно-восстановительного потенциала. Чаще всего такое его смещение осуществляется за счет комплексообразования.

Например, в кислой среде потенциал системы $[Fe(OH_2)_6]^{\cdots} + e \rightleftarrows [Fe(OH_2)_6]^{\cdot\cdot}$ равен 0,77 *в*. При добавлении дипиридила она переходит в систему $[FeDipy_3]^{\cdots} + e \rightleftarrows [FeDipy_3]^{\cdot\cdot}$ с потенциалом 1,10 *в*, а при добавлении CN^- — в систему $[Fe(CN)_6]''' + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]''''$ с потенциалом 0,36 *в*. Оба смещения потенциала обусловлены тем, что дипиридил прочнее связывается с Fe^{2+}, а ионы CN^- — с Fe^{3+}. Подобным же образом потенциал системы $[Co(OH_2)_6]^{\cdots} + e \rightleftarrows [Co(OH_2)_6]^{\cdot\cdot}$ равен 1,84 *в*, а системы $[Co(NH_3)_6]^{\cdots} + e \rightleftarrows Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ — лишь 0,1 *в*. О влиянии лигандов на окислительно-восстановительные свойства имеется обзорная статья *.

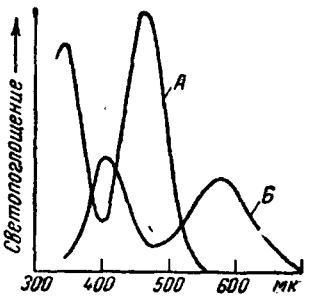


Рис. XIV-84. Светопоглощение ионов $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ (*А*) и $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$ (*Б*).

82) Общий характер кривых светопоглощения ионов $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ и $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$ показан на рис. XIV-84. Ион $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]^{\cdots}$ был осажден из растворов в составе двойного сульфата типа квасцов $[CsCr(SO_4)_2 \cdot NH_3 \cdot 11H_2O]$, но детально эти кристаллы не изучались. По-видимому, рассматриваемый ион имеет пурпурный цвет.

83) Особенности *переходных* элементов (доп. 11) наиболее изучены для членов первого большого периода (Sc—Ni, отчасти Cu). Как и у их аналогов в следующих периодах, атомы этих элементов характеризуются незаконченностью (или малой устойчивостью) *d*-оболочки. Поэтому их иногда называют *d*-элементами. По общим свойствам все они являются металлами.

84) Нормальному состоянию изолированного атома или иона переходного металла отвечает возможно полное заселение электронами пяти квантовых ячеек *d*-слоя (VI § 3 доп. 11). Если число свободных *d*-электронов менее десяти, то та или иная часть ячеек оказывается заполненной неспаренными электронами, что ведет к появлению парамагнетизма (§ 1 доп. 50). Состояние, при котором число неспаренных электронов максимально, называется высокоспиновым, при котором оно минимально (равно нулю или единице) — низкоспиновым. Энергия перехода от высокоспинового (нормального) состояния к низкоспиновому (возбужденному) может быть весьма различна, как то видно из примеров, приведенных на рис. XIV-85. Вообще говоря,

* Таубе Г., Успехи химии. 1959, № 8, 970.

возможны и среднеспиновые состояния, чему соответствуют, например, переходы рис. XIV-86. Однако для комплексных соединений такие промежуточные состояния, по-видимому, малохарактерны.

Для переходных металлов различных периодов разность энергий высокоспинового и низкоспинового состояний изменяется следующим образом: 4 ≫ 5 > 6. Поэтому

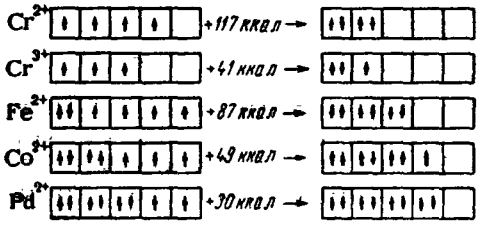


Рис. XIV-85. Переход от высокоспинового к низкоспиновому состоянию.

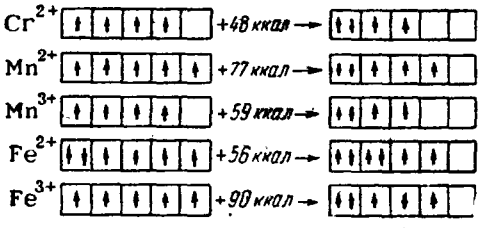


Рис. XIV-86. Переход от высокоспинового к среднеспиновому состоянию.

у комплексных производных элементов 5 и 6 периодов парамагнетизм наблюдается редко. По электронным конфигурациям и строению комплексов переходных металлов имеется обзорная статья *.

85) Связанный с затратой энергии перевод высокоспинового состояния в низкоспиновое сопровождается освобождением части ячеек *d*-слоя, которые заполняются лигандами. Однако это происходит лишь при достаточно сильном взаимодействии между ними и центральным атомом (рис. XIV-87).

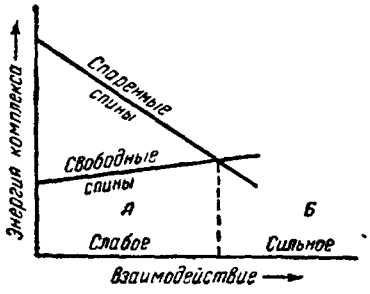
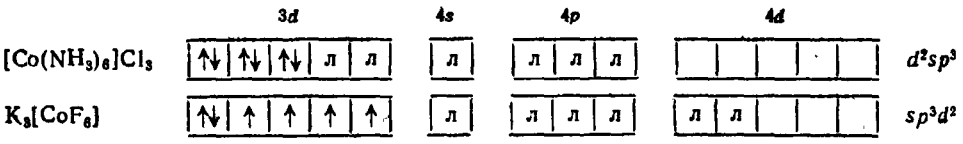


Рис. XIV-87. Области устойчивости высокоспинового (*А*) и низкоспинового (*Б*) комплексов.

Оценивая такое взаимодействие, обычно говорят о «силе поля лиганда». Что это не совсем правильно, видно уже из сопоставления $K_3[CoF_6]$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_3$: сила поля иона F^-, несомненно, больше, чем молекулы NH_3, однако первый комплекс парамагнитен ($M_{эфф} = 5{,}3$), а второй диамагнитен, т. е. ион Co^{3+} взаимодействует с NH_3 сильнее, чем с F^- (что обусловлено, по-видимому, значительным взаимным отталкиванием ионов F^-, препятствующим их сближению с центральным атомом, достаточному для принудительного спаривания его *d*-электронов). Подобным же образом $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ диамагнитен, а $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ парамагнитен ($M_{эфф} = 5{,}0$), что обусловлено, очевидно, не разной «силой поля лигандов», а разной силой их взаимодействия с Co^{2+} и Co^{3+}. Действительно, ядерные расстояния $d(CoN)$ в ионах $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равны соответственно 2,11 и 1,94 Å.

86) Электронное строение центрального атома в комплексах $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[CoF_6]$ показано ниже (буквой «л» помечены ячейки, занятые лигандами):

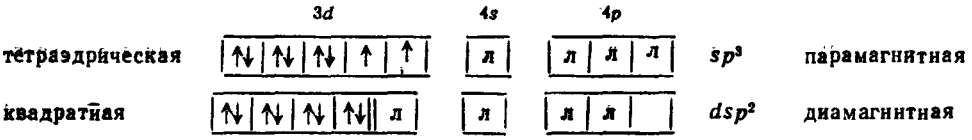


Справа даны обычно применяемые обозначения занятых лигандами гибридных орбит. Следует помнить, что описываемая такими орбитами характеристика комплекса есть производное его структуры, а не наоборот (X § 2 доп. 7).

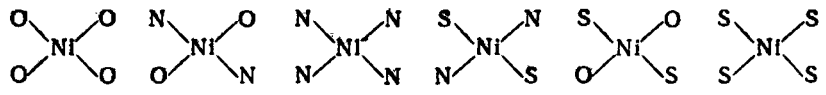
* Нюхольм Р. С., Успехи химии, 1963, № 3, 354.

87) Одно время предполагалось, что магнитные свойства однозначно определяют тип связи между центральным атомом и лигандами: в диамагнитных «внутренне-орбитальных» (d^2sp^3) комплексах она ковалентная, а в парамагнитных «внешне-орбитальных» (sp^3d^2) — ионная. Однако оказалось, что магнитный критерий типа комплексной связи не может считаться ни бесспорным, ни универсально приложимым. Правильнее рассматривать вопрос о характере связи в более общей форме, исходя из возможностей сближения лигандов данной внутренней сферы с центральным атомом (IX § 2 доп. 3).

88) Подобно аммиакату Co^{3+}, диамагнитен и ион $[Co(OH_2)_6]^{3+}$. Вместе с тем из смешанных комплексов $[CoF_3(NH_3)_3]$ диамагнитен, а $[CoF_3(OH_2)_3]$ парамагнитен ($M_{эфф} = 4{,}5$). При систематическом изучении магнитных свойств ряда однотипно координированных комплексов никеля было установлено наличие и диа-, и парамагнитных соединений. Вообще говоря, для тетракоординированного Ni^{2+} характерны следующие структуры:



Ниже показан характер координации в изучавшихся комплексах и дано число обнаруженных случаев диа- и парамагнетизма:



Следовательно, энергетические характеристики высокоспиновых и низкоспиновых комплексов иногда очень близки друг к другу (ср. рис. XIV-87). По-видимому, в отдельных случаях возможно их равновесное сосуществование (или среднеспиновое состояние центрального атома).

89) Из различающихся составом только внешней сферы комплексов — черного $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ и красного $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2$ — первый оказался парамагнитным ($M_{эфф} = 1{,}7$), а второй — диамагнитным. На основе спектральных данных предполагалось, что в первом из них связь Co с NO осуществляется через азот, а во втором — через кислород. Однако результаты дополнительного исследования черного комплекса говорят за наличие связи через кислород и у него. Таким образом, различие магнитных свойств обоих соединений все же обусловлено, по-видимому, влиянием природы внешнесферных анионов.

Было также обнаружено, что некоторые комплексные производные никеля, диамагнитные в твердом состоянии, становятся парамагнитными при растворении их в органических растворителях (что обычно связано с переходом от димера к мономеру). Интересно отметить, что высокоспиновое состояние атома Fe в гемоглобине ($M_{эфф} = 4{,}9$) при присоединении кислорода или окиси углерода переходит в низкоспиновое ($M_{эфф} = 0$).

90) Если электронное облако (*орбиталь*) *s*-электрона представляет собой шар, а *p*-электрона — гантель (рис. X-25), то орбиталь *d*-электрона имеет форму плоской четырехлепестковой розетки. По отношению к координатным осям (x, y, z) такая розетка может располагаться двумя различными способами — между ними или вдоль них, причем возможны три расположения первого типа (обозначаемые d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) и три второго (обозначаемые $d_{x^2-y^2}$, $d_{y^2-z^2}$, $d_{z^2-x^2}$). Но для индивидуальной характеристики пяти ячеек *d*-слоя требуется не 6, а только 5 различных расположений. Поэтому розетки $d_{y^2-z^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ заменяют образованной из них гибридной

структурой, обозначаемой d_{z^2}. Общий вид всех пяти d-орбиталей показан на рис. XIV-88. Из них располагающиеся между координатными осями (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) часто объединяют обозначением t_{2g}, или d_ε, а располагающиеся вдоль этих осей ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) — обозначением e_g, или d_γ. Считается, что «d-орбитали не способны к сильному перекрыванию» (Коулсон).

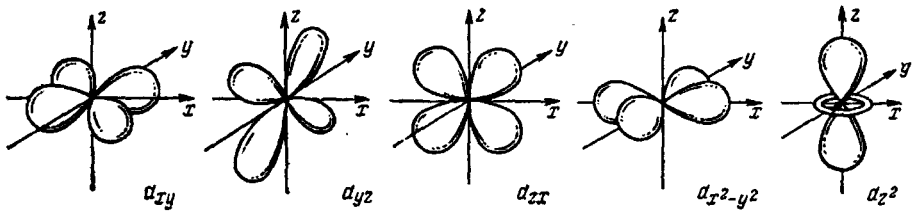


Рис. XIV-88. Схемы d-орбиталей.

91) Пока атом или ион переходного металла находится в изолированном состоянии, энергии всех пяти d-орбиталей одинаковы. Как говорят в таких случаях, орбитали являются в ы р о ж д е н н ы м и (точнее — пятикратно вырожденными).

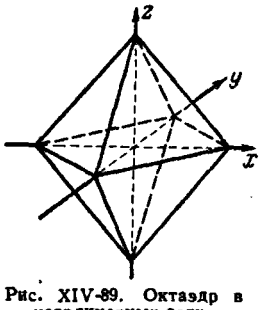


Рис. XIV-89. Октаэдр в координатных осях.

Иначе обстоит дело при наличии лигандов. Допустим, например, что они расположены в углах ориентированного по координатным осям правильного октаэдра (рис. XIV-89). Так как электронные облака лигандов в силу одноименности заряда отталкивают свободные d-орбитали, ориентация последних между осями (t_{2g}, или d_ε) оказывается энергетически выгоднее, чем вдоль осей (e_g, или d_γ). Подобным же образом устанавливается относительная энергетическая выгодность различной ориентации d-орбиталей и при других типах координации. Общая их схема для важнейших случаев показана на рис. XIV-90 (пунктиры отвечают пятикратно вырожденным d-орбиталям). Как видно из рисунка, взаимодействие с лигандами вызывает общее повышение энергетических уровней свободных d-орбиталей центрального атома, при сопоставимых условиях не одинаковое для разных структур.

Наиболее просты соотношения в правильных октаэдре и тетраэдре, где пятикратно вырожденный уровень расщепляется на трижды вырожденный (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) и дважды вырожденный ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Разность энергий расщепленных уровней у октаэдра значительно больше, чем у тетраэдра (при сопоставимых условиях $\Delta_T = {}^4/_9\Delta_O$). Если структура не является правильной, то может иметь место дальнейшее расщепление уровней.

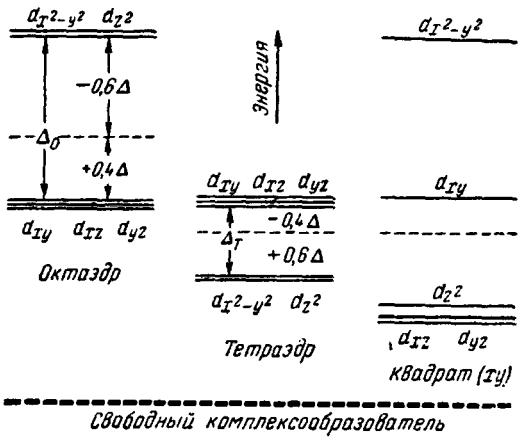


Рис. XIV-90. Схемы относительных энергетических уровней d-орбиталей.

92) Общая энергетическая выгодность расщепления зависит от наличного числа свободных d-электронов комплексообразователя. Для правильного октаэдра она определяется по формуле $(+0{,}4n - 0{,}6m)\Delta_O$, где n и m — число электронов, занимающих соответственно низшие (t_{2g}) и высшие (e_g) уровни расщеп-

леиня (аиалогичиая формула с обратными знаками действительна для правильиого тетраэдра) *.

93) Так как каждый электрои стремнтся заселнть возможно более иизкий энергетический уровень, при последовательиом их иакоплеиии получаем следующие значения общей энергии расщепления (в долях Δ_o):

Число *d*-электронов . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Высокоспиновый комплекс	0,4	0,8	1,2	0,6	0	0,4	0,8	1,2	0,6	0
Низкоспиновый комплекс	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	1,8	1,2	0,6	0

94) Абсолютные зиачеиия Δ_o (следовательно, и общих энергий расщеплеиия) зависят от природы и комплексообразователя, и лигандов. Находят их обычно иа основе оптических данных путем соотиесеиия максимумов поглощения с электронными переходами между расщепленными уровиями. Например, из показаниого на рис. XIV-91 спектра иона $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, имеющего одии *d*-электрои, видио, что максимум поглощеиия лежит около 4900 Å или 20300 $см^{-1}$, т. е. разность энергетических уровней t_{2g} (основного) и e_g (возбужденного) составляет в данном случае 58 *ккал/моль* (размытость максимума обусловлеиа наложеиием энергий колебательиых движений). Этим поглощением и обусловлен пурпуриый цвет водного раствора $TiCl_3$.

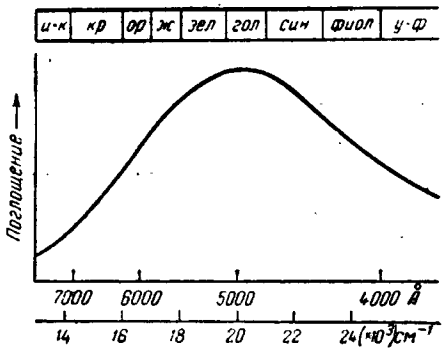


Рис. XIV-91. Светопоглощеиие иона $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

95) Зиачеиия Δ_o для ряда комплексообразователей и H_2O в качестве лиганда сопоставлены ниже:

Комплексообразователь	V^{II}	Cr^{II}	Mn^{II}	Fe^{II}	Co^{II}	Ni^{II}	Cu^{II}
Число *d*-электронов	3	4	5	6	7	8	9
Δ_o, *ккал/моль*	36	40	22	30	27	24	36
Комплексообразователь	Ti^{III}	V^{III}	Cr^{III}	Mn^{III}	Fe^{III}	Co^{III}	Rh^{III}
Число *d*-электронов	1	2	3	4	5	6	6
Δ_o, *ккал/моль*	58	51	50	60	39	53	77

Низкоспиновыми из этих комплексов являются лишь производные Co^{III} и Rh^{III}.

Как видно из приведеиных данных, для трехвалеитных комплексообразователей значения Δ_o больше, чем для двухвалентных, но какой-либо четкой их зависимости от числа *d*-электронов ие наблюдается. Важно отметить резкое возрастаиие Δ_o при переходе от Co^{III} к Rh^{III}. Подобиое же возрастаиие имеет место у низкоспиновых галоидиых комплексов Rh^{III} и Ir^{III}, для которых $\Delta_o = 54$ и 66 (Br^-) или 58 и 71 (Cl^-) *ккал/моль*. Для всего ряда Co^{III}—Rh^{III}—Ir^{III} это отчетливо выявляется иа этилендиаминовых комплексах: $\Delta_o = 67$ (Co), 98 (Rh), 118 (Ir) *ккал/моль*. По-видимому, такое возрастание Δ_o для аналогичных производных сверху вниз по вертикалям периодической системы является общей закономериостью.

96) Завнсимость Δ_o от природы лигандов выявляется довольио четко: они образуют т. н. **спектрохимический ряд**:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < En < Dipy < NO_2^- < CN^-$$

* Буквами *t* и *e* обозначают соответственно тройную или двойную вырожденность орбиталей, а индексы при них характеризуют сами эти орбитали с позиций их симметрии (относительно осей и центра).

Числовыми примерами могут служить производные Ni^{II}, для которых Δ_o равно 20 (Br^-), 21 (Cl^-), 24 (H_2O), 31 (NH_3), 33 (En) *ккал/моль*, или Cr^{III}, у которых Δ_o равна 39 (Cl^-), 50 (H_2O), 62 (NH_3), 63 (En), 75 (CN^-) *ккал/моль*. Для низкоспиновых комплексных цианидов Fe^{II} и Co^{III} значения Δ_o равны соответственно 94 а 97 *ккал/моль*, т. е. они несколько больше, чем для высокоспинового комплексного цианида Cr^{III}. Следует специально отметить высокие значения Δ_o — 69 (Br^-) и 83 (Cl^-) *ккал/моль* — для низкоспиновых комплексов Pt^{IV}. По-видимому, расщепляющее действие лигандов определяется прежде всего тем, насколько близко они могут подойти к центральному атому.

97) Расщепление *d*-уровней центрального атома сказывается на ряде свойств соединений переходных металлов. Рассмотрим прежде всего основное — его влияние на эффективные ионные радиусы. Объектом для сравнения должны при этом служить ионы с шаровой электронной симметрией, например $Ca^{2+}\left(t_{2g}^0 e_g^0\right)$, $Mn^{2+}\left(t_{2g}^3 e_g^2\right)$ и $Zn^{2+}\left(t_{2g}^6 e_g^4\right)$. Так как при октаэдрическом окружении иона t_{2g}-орбитали располагаются между лигандами, а e_g-орбитали — против них, заполнение первых способствует сближению лигандов с центральным атомом, а заполнение вторых — отталкиванию лигандов. Следствием этого является пропорциональное числу тех и других орбиталей уменьшение или увеличение эффективных радиусов. На рис. XIV-92 идущим от Ca^{2+} к Mn^{2+} и затем к Zn^{2+} пунктиром показан ожидаемый ход изменения радиусов при шаровой симметрии ионов. Как видно из рисунка, экспериментальные данные для других $Э^{2+}$ располагаются ниже пунктира: благодаря преимущественному заполнению t_{2g}-орбиталей расщепление ведет к снижению эффективных радиусов. Своеобразный «двугорбый» характер экспериментальной кривой с минимумами на $V^{2+}\left(t_{2g}^3\right)$ и $Ni^{2+}\left(t_{2g}^6 e_g^2\right)$ отражает противоположное влияние заполненных орбиталей t_{2g} и e_g. Хотя ценность получаемого соответствия до некоторой степени умаляется тем, что рассматриваемые радиусы являются лишь условными (ср. XII § 2 доп. 56), оно все же весьма показательно.

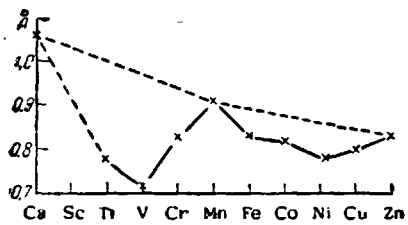


Рис. XIV-92. Эффективные радиусы ионов $Э^{2+}$.

98) Числовые значения энергий расщепления (Δ) для гексакоординированных высокоспиновых двухвалентных ионов ряда Ca—Zn можно рассчитать по приведенным выше данным:

$Э^{2+}$	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Δ, *ккал/г-ион*	0	?	?	43	24	0	12	22	29	22	0

Строго говоря, эти величины действительны лишь для взаимодействия с H_2O, но, как ориентировочные, они могут быть использованы и в других случаях.

99) На рис. XIV-93 и XIV-94 в качестве примеров показаны два свойства, экспериментальные числовые значения которых (×) «исправлены» (°) путем вычитания из них энергий расщепления. Как видно из рисунков, после такого «исправления» зависимость обоих свойств от атомного номера элемента становится почти линейной. Следовательно, «двугорбый» ход экспериментальных данных обусловлен именно наложением энергий расщепления (хотя доля их в абсолютных значениях рассматриваемых свойств — см. ординаты — составляет лишь несколько процентов). Вместе с тем он является естественным следствием «двугорбого» хода изменения эффективных ионных радиусов (рис. XIV-92).

100) Теоретически следует ожидать, что наличие при центральном атоме свободных *d*-электронов может иногда влиять и на геометрическую структуру соединения, вызывая ее отклонение от правильной формы для снятия вырожденности их орбиталей (т. н. эффект Яна — Теллера). Обычно это влияние незначительно и часто перекрывается другими, более существенными факторами (доп. 29). Вместе с тем откло-

нение от правильной формы иногда возникает и без наличия d-электронов при центральном атоме. Примером может служить молекула PCl_5 (рис. IX-46).

101) Происходящее под воздействием лигандов расщепление энергетических уровней d-орбиталей центрального атома и влияние такого расщепления на различные свойства веществ объединяют под названием «теории кристаллического поля». Как видно из изложенного выше, теория эта открыла возможность количественного подхода к трактовке цветности соединений переходных металлов и позволила понять некоторые другие их особенности. Под влиянием этих успехов иногда наблюдается преувеличенная оценка ее значения как теоретической основы химии комплексных соединений. Более того, «часто ошибочно предполагается, что способность к комплексообразованию ограничена переходными металлами» (Бейлар).

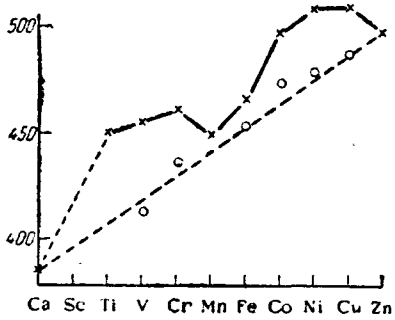


Рис. XIV-93. Энергии гидратации ионов $Э^{2+}$ (*ккал/г-ион*).

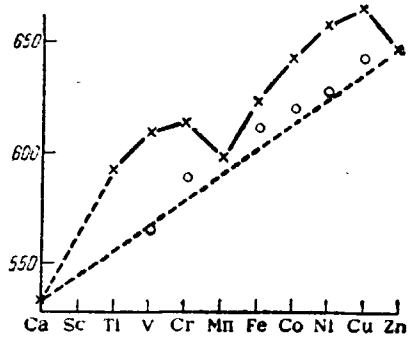


Рис. XIV-94. Энергии кристаллических решеток $ЭCl_2$ (*ккал/моль*).

Такие представления неправильны по двум основным причинам. Прежде всего теория кристаллического поля приложима лишь к той части комплексных соединений, в которой центральный атом содержит свободные d-электроны. Поэтому из ее рассмотрения исключаются не только все производные «непереходных» элементов (B, Si, Sn, Sb, Hg и др.), но и многие производные переходные (Sc^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+} и др.). С другой стороны, энергетический эффект расщепления по сравнению с общей энергией комплексообразования невелик (не превышает 10%). Поэтому «применимость теории кристаллического поля ограничена теми проблемами, которые не зависят от абсолютных энергий» (Оргел). Таким образом, теория кристаллического поля может играть в химии комплексных соединений не основную, а лишь вспомогательную роль. Она является ценной частью общей координационной теории.

102) Как видно из изложенного выше, теория кристаллического поля рассматривает электронные состояния только центрального атома, но не лигандов. Такую односторонность подхода пытается устранить т. н. теория поля лигандов, для своих построений использующая метод молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14). Следует отметить, что теорию кристаллического поля иногда неправильно ассоциируют с электростатическим характером координационных связей, а теорию поля лигандов — с ковалентным. В действительности тот или иной их преимущественный характер определяется не применяемым для трактовки методом, а энергичностью взаимодействия между комплексообразователем и лигандами, сильно зависящей от возможностей их сближения (IX § 2 доп. 3).

На рис. XIV-95 в качестве примера показаны схемы молекулярных орбит для двух октаэдрических комплексов. Возможные электронные переходы между разными энергетическими уровнями могут быть соотнесены с максимумами спектров поглощения. В простейших случаях (для которых пока только и применим количественный подход) это дает лучшее приближение, чем то возможно с позиций теории кристаллического поля. Однако такое уточнение достигается ценой значительного усложнения трактовки.

103) Иногда высказывается мнение, что теория поля лигандов (т. е. трактовка по методу молекулярных орбит) должна не только дополнять, но и заменить собой общую теорию координационных (и валентных) связей. Обоснованием целесообразности такой замены мог бы служить убедительный показ преимуществ новой теории при трактовке основных общих проблем химии. Между тем достоинства метода молекулярных орбит декларируются его апологетами лишь в принципиальном плане, рассматривается он обычно как самоцель (т. е. вне широкой связи с химическим материалом *), а те немногие существенные для неорганической химии конкретные

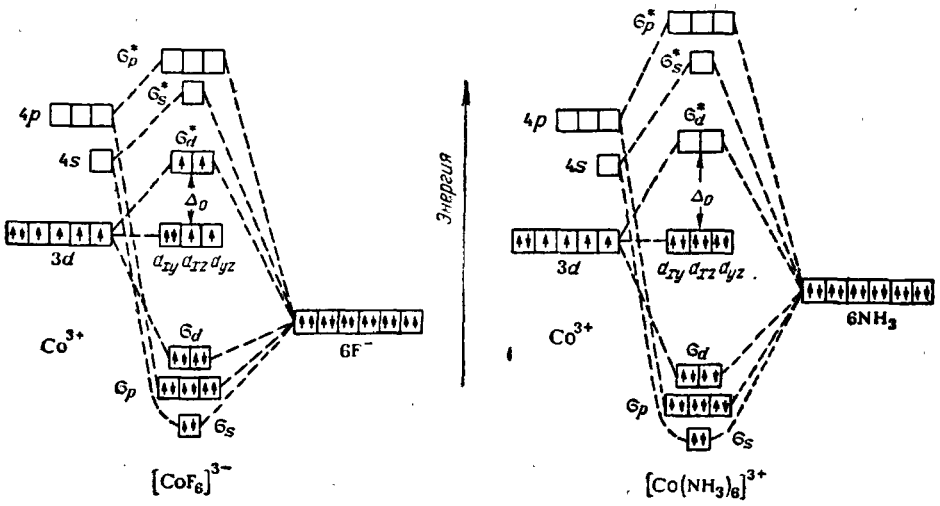


Рис. XIV-95. Схемы молекулярных орбит высокоспинового и низкоспинового комплексов.

достижения, которые этот метод может предъявить, касаются отдельных частных вопросов. Вообще перед принятием на вооружение новой теории лицами, заинтересованными не в ней самой, а в ее приложении, разумно предварительно оценивать вероятный коэффициент полезного действия данной теории применительно к поставленным задачам (т. е., грубо говоря, отношение ожидаемого выхода к затратам труда, который мог бы быть использован и на что-либо другое). По-видимому, для химии комплексных соединений теория кристаллического поля характеризуется в настоящее время довольно высоким коэффициентом полезного действия, а теория поля лигандов — низким. Однако следует учитывать, что первую из них обычно включают во вторую. По теории поля лигандов (в таком обобщенном понимании) имеются монографии ** и обзорные статьи ***.

104) Подобно *d*-орбиталям расщепляться в кристаллическом поле могут *f*-орбитали, характерные для лантанидов и актинидов. Однако из-за более глубокого расположения в атоме, их влияние на свойства веществ гораздо меньше.

---

* См., например: Грей Г. Электроны и химическая связь. Пер. с англ., под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 234 с.

** Оргел Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов). Пер. с англ., под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1964. 210 с.

Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ., под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1964, 360 с.

Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л., «Химия», 1971. 312 с.

*** Ситтон Л. Е., Успехи химии, 1959, № 3, 265.

Грей Г. Б., Успехи химии, 1965, № 4, 755.

Основной формой f-орбиталей является восьмилепестковая объемная розетка, например, обозначаемая f_{xyz} с направлениями к углам куба лепестками (рис. XIV-96). Гибридизацией таких орбиталей могут быть получены и формы с меньшим числом лепестков (вплоть до подобной d_{z^2}). Всего имеется 14 возможных их вариантов, но для индивидуальной характеристики квантовых ячеек f-слоя необходимо иметь только 7. Таким образом, здесь возможно большее число типов набора, чем в случае d-орбиталей.

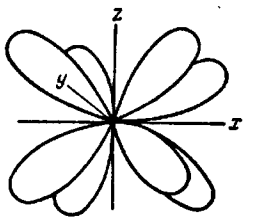


Рис. XIV-96. Схема орбитали f_{xyz}.

105) «Для того чтобы объяснить многие проблемы комплексообразования, часто постулируется образование π-связей между металлами и некоторыми лигандами. Однако несомненных экспериментальных доказательств этой гипотезы мало» (Н ю х о л ь м). Схемы подобных связей (X § 2 доп. 18) между p- или d-орбиталями центрального атома и лигандов показаны на рис. XIV-97. Если одна из взаимодействующих орбиталей заполнена, а другая свободна, то возникающая π-связь имеет донорно-акцепторный характер и называется д а т и в н о й. О кратных связях с участием d-орбиталей имеется обзорная статья *.

106) Прочность подобных π-связей невелика. Возможно, что образованные за их счет комплексы («π-комплексы») фигурируют в качестве промежуточных продуктов некоторых реакций, но сами по себе они, как правило, малоустойчивы. Обычно π-связи

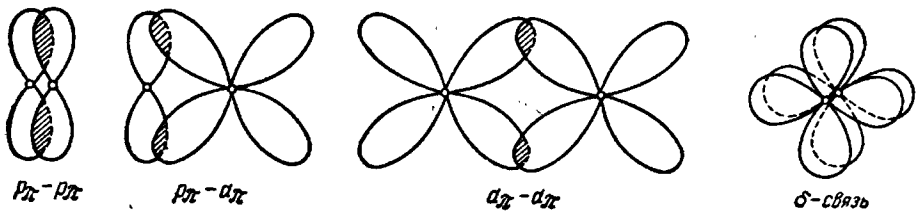


Рис. XIV-97. Схемы типов π-связей.

играют при комплексообразовании не самостоятельную, а вспомогательную роль. Например, не исключено, что в $Fe(PF_3)_5$ (§ 1 доп. 99) наряду с донорноакцепторными σ-связями возникает дативное π-взаимодействие типа $P \leftarrow Fe$ между d-орбиталями атома Fe и свободными d-орбитами атомов P. Предполагается, что благодаря этому не только упрочняются координационные связи, но и частично аннулируется формальный отрицательный заряд комплексообразователя (IX § 2 доп. 4).

В качестве акцепторов дативных π-связей иногда рассматриваются и свободные разрыхляющие орбиты (VI § 3 доп. 14). Например, в ферроцианидах, помимо σ-связи $Fe \leftarrow CN$, допускается наличие и обратной π-связи $Fe \rightarrow CN$, в которой акцептором является разрыхляющая орбита иона CN^-. Однако результат недавно (1971 г.) проведенного строгого теоретического расчета иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ «заставляет отнестись критически к постулировавшемуся ранее в качественной форме «дативному» взаимодействию между электронами металла и π-орбитами лиганда» (М. Е. Д я т к и н а). По π-комплексам имеются обзорные статьи ** и специальная монография ***.

107) Возможно, что π-связи играют более или менее существенную роль при непосредственном взаимодействии друг с другом двух или более центральных атомов.

---

* Д ж а ф ф е Г., Успехи химии, 1957, № 9, 1060.

** Д я т к и н а М. Е., Успехи химии, 1958, № 1, 57.

Б е н и е т М. А., Успехи химии, 1966, № 2, 303.

Г а р и о в с к и й А. Д., О с и п о в О. А., М и н к и н С. И., Успехи химии, 1966, № 10, 1782.

*** Ф и ш е р Э., В е р и е р Г., π-Комплексы металлов. Пер. с англ., под ред. И. Ф. Луценко, М., «Мир», 1968, 264 с.

На рис. XIV-98 в качестве примера показана структура аннона $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (в его соли $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$). Малое расстояние Re—Re (2,24 против 2,74 Å в металле) говорит как будто за значительную прочность этой связи. Для аналогичного иона $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ [d(TcTc) = 2,13, d(TcCl) = 2,35 Å] высказывалось предположение о наличии даже четверной связи между обоими атомами технеция (по типу $\sigma + 2\pi + \delta$). Однако отнюдь не исключено, что малые расстояния между атомами в подобных случаях обусловлены не высокой прочностью связей между ними, а общей композицией кристаллической решетки, принудительно сближающей эти атомы (ср. доп. 22). Интересно строение показанного на рис. XIV-99 аниона $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ (в кристалле $CsReCl_4$), характеризующегося равносторонним треугольником из атомов рения [d(ReRe) = 2,43 Å] и тремя

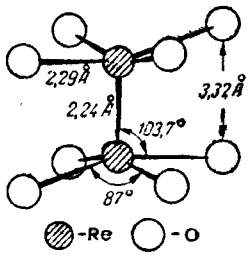


Рис. XIV-98. Строение иона $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

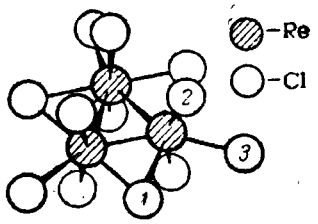


Рис. XIV-99. Строение иона $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

различными расстояниями Re—Cl [d_1 = 2,35, d_2 = 2,50, d_3 = 2,60 Å]. Для комплексов, содержащих прямые связи металл — металл, было предложено название к л а с т е р ы. По ним имеются обзорные статьи *.

108) Возможно, что в карбонилах металлов (доп. 79) наряду с донорно-акцепторной σ-связью OC → M следует учитывать также обратную дативную π-связь OC ← M между d-орбиталями металла и свободными разрыхляющими орбитами молекулы окиси углерода. Одновременное наличие и прямой, и обратной связи $OC \underset{\pi}{\overset{\sigma}{\rightleftarrows}} M$ («синергический эффект») является с этой точки зрения основным стабилизирующим фактором. Так как для рассматриваемой комплексной связи найдено среднее значение $\mu = 0{,}8$ с направлением OC → M, основную роль при ее образовании играет σ-взаимодействие. По суммарной прочности эта комплексная связь не превышает обычную простую.

109) Наличием π-связей иногда объясняют и некоторые особенности веществ. Например, высказывалось предположение, что линейность группы Si—O—Si в ионе $Si_2O_7^{6-}$ обусловлена существованием $p_\pi - d_\pi$-связей между орбиталями свободных электронных пар кислорода и вакантными орбитами кремния (ср. доп. 17). Однако возможен и иной подход — с позиций не изолированного иона $Si_2O_7^{6-}$, а всего кристалла тортвейтита, тщательным рентгеноструктурным изучением которого линейность группировки Si—O—Si и была доказана (ср. доп. 22).

110) Подобная случаю нитрито → нитро, самопроизвольная перегруппировка типа Pd—SCN → Pd—NCS отмечалась для роданидных комплексов палладия (§ 2 доп. 97). Другим интересным примером может служить марганец-пентакарбонил-роданид, имеющий в твердом состоянии структуру $[Mn(CO)_5SCN]$, в ацетонитрильном растворе — $[Mn(CO)_5\,NCS]$, а в хлороформенном характеризующийся наличием равновесной смеси обеих форм. На основе изучения инфракрасного спектра $[Co(NH_3)_5S_2O_3]^+$ был сделан вывод, что в 90% частиц связь $S_2O_3^{2-}$ с кобальтом осуществляется через кислород, а в 10% — через серу.

---

* Л ь ю и с Дж., Успехи химии, 1967, № 5, 847.

К о т т о н Ф. А., Успехи химии, 1967, № 10, 1799.

Б и р ю к о в Б. П., С т р у ч к о в Ю. Т., Успехи химии, 1970, № 9, 1672.

111) Приведенный в основном тексте случай координационной изомерии комплексов платины был изучен количественно. Оказалось, что в растворе имеет место равновесие по схеме

$$\underset{a}{[Pt^{II}(NH_3)_4]''} + \underset{b}{[Pt^{IV}Cl_6]''} \rightleftarrows \underset{c}{[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2]''} + \underset{d}{[Pt^{II}Cl_4]''}$$

которому отвечает следующее значение константы: $[c][d]/[a][b] = 8500$.

112) В качестве особого случая координационной изомерии можно рассматривать замену комплексообразователя катионом внешней сферы. Подобными изомерами будут, например, зеленый $Ni[Zn(CN)_4]$ и желтый $Zn[Ni(CN)_4]$. При хранении первое из этих соединений самопроизвольно перегруппировывается во второе.

Еще более широкая трактовка позволяет рассматривать в качестве координационных изомеров, например, $[NH_3OH][H_2PO_2]$ (гипофосфит гидроксиламина) и $[NH_4][H_2PO_3]$ (фосфит аммония). Может быть подобрано довольно большое число изомеров подобного типа.

113) Помимо различных случаев изомерии, у комплексных соединений нередко наблюдается наличие *полимерии*, т. е. существование двух или более веществ, имеющих один и тот же процентный состав, но различные молекулярные веса. Примерами полимерных комплексов могут служить производные платины, отвечающие по составу формуле $(PtCl_2 \cdot 2NH_3)_n$:

n	1	2	3
Структура	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$

Соединения, отвечающие $n = 2$ или $n = 3$, стоят между собой в отношении координационной изомерии. С последней полимерия тесно связана, что видно, например, из возможности перехода от $n = 2$ к $n = 1$ по схеме: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \rightarrow$ $\rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3] \rightarrow 2[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Как показывает опыт, при нагревании $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ до 290 °С зеленый цвет этой соли меняется на светло-желтый, что обусловлено ее переходом в $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. По полимерным координационным соединениям имеется обзорная статья *.

114) Растворимость изомерных форм $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ равна 2,5 (цис-) или 0,4 (транс-) *г/л* H_2O при 25 °С. Энергетически менее выгодная цис-форма переходит с выделением тепла (3 *ккал/моль*) в транс-форму около 170 °С. При слабом нагревании цис-формы под большим давлением образуется зеленое соединение, представляющее собой димер — $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

115) Хотя состав внутренней сферы в цис — транс-изомерах один и тот же, однако само различие пространственного расположения лигандов сказывается на ряде свойств соответствующих комплексов. В качестве примера количественно изученной зависимости поглощения света от цис — транс-изомерии на рис. XIV·100 приводятся данные для одного из этилендиаминовых комплексов кобальта.

116) Расчет теплот образования (в растворах) внутренних сфер некоторых цис — транс-изомерных комплексных ионов дал следующие результаты (*ккал/моль*):

цис-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 30,2	цис-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ 53,9
транс-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 32,0	транс-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ 53,1

Как показывают приведенные данные, различие в теплотах образования очень невелико. По термохимии комплексных соединений имеется специальная монография **.

* Хайдуг И., Успехи химии, 1951, № 9, 1124.

** Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР, 1951, 251 с.

117) Иногда может иметь место *зеркальная* изомерия. Как видно из рис. XIV-101, этот вид пространственной изомерии характеризуется тем, что оба изомера — в данном случае производные комплексного аниона $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ — представляют собой как бы предмет и его зеркальное изображение (подобно правой и левой руке) и никаким вращением не могут быть совмещены друг с другом. По большинству физических и химических свойств зеркальные изомеры неотличимы друг от друга. Однако различие резко проявляется в отношении одного из оптических свойств — вращения плоскости поляризации света. Следует отметить, что и физиологическая активность зеркальных изомеров часто оказывается очень различной.

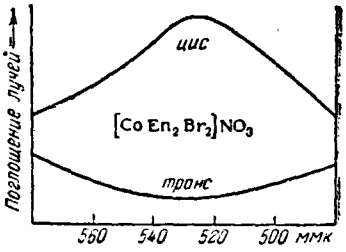


Рис. XIV-100. Влияние цис — транс-изомерии на светопоглощение.

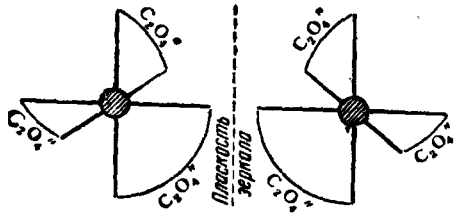


Рис. XIV-101. Схема зеркальной изомерии.

118) При шести различных лигандах в октаэдрической внутренней сфере теоретически возможно существование 15 (а с учетом оптической активности — 30) пространственных изомеров. Примером такого комплекса может служить соединение состава $[Pt(C_5H_5N)(NH_3)(Cl)(Br)(I)(NO_2)]$.

119) Наиболее отчетливо *транс-влияние* (И. И. Черняев, 1926 г.) проявляется в соединениях двухвалентной платины. Экспериментально намеченный для нее ряд лигандов по этому признаку в основных чертах имеет следующий вид:

$$H^- > CN^- > CO > NO > NO_2^- > I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > H_2O$$

Это означает, что при транс-положении друг к другу двух членов ряда стоящий левее способствует удалению из внутренней сферы стоящего правее, тогда как стоящий правее закрепляет во внутренней сфере стоящий левее. Например, из комплекса $[Pt(NO_2)Cl_3]''$ стоящий в транс-положении к NO_2^- хлор будет удаляться легче двух остальных, а из комплекса $[Pt(NH_3)Cl_3]'$ стоящий в транс-положении к NH_3 хлор — труднее остальных. По транс-влиянию имеется монография *.

120) Транс-влияние обнаружено также на производных Pt^{IV}, Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, Pd^{II} и некоторых комплексах рутения. Относительное положение галидных анионов в рядах транс-активности для этих разных комплексообразователей, по-видимому, сохраняется неизменным ($I^- > Br^- > Cl^-$), тогда как другие лиганды часто оказываются расположенными иначе. Например, для четырехвалентной платины имеем $CN^- < I^-$ и $NO_2^- < NH_3 < OH^-$, для кобальта $SCN^- > I > NO_2^-$, а для рутения $CN^- < OH^-$. Следует отметить обычно наблюдающееся сильное транс-влияние этилена, тиомочевины и органических производных фосфора типа PR_3. На комплексах Pt^{IV} было обнаружено сильное транс-влияние группы SiR_3 (с прямой валентной связью Si—Pt).

121) Существует ряд попыток теоретической трактовки транс-влияния, причем ни одна из них не является, по-видимому, универсально приложимой и вполне удовлетворительной. Схема первой по времени появления (1935 г.) показана на рис. XIV-102.

Исходит она из представления об основном значении для транс-влияния собственной деформируемости комплексообразователя. Хотя имеющее место в симметрично построенном одиородном комплексе присоединение тожде-

* Эссен Л. Н. Геометрические изомеры и транс-влияние. М., «Наука», 1969. 117 с.

ственных по химической природе лигандов (в нашем примере — X) и может сопровождаться местными деформациями электронной оболочки центрального атома, однако отдельные возникающие при этом диполи полностью компенсируют друг друга и силовое поле комплексообразователя в целом остается одинаковым (рис. XIV-102 *А*) по всем направлениям координации (изотропным). Иначе обстоит дело у неоднородных комплексов. Из-за различного взаимодействия разных лигандов (X и Y) с центральным атомом возникающие в последнем отдельные диполи могут полностью взаимно не компенсироваться, а дать некоторый результирующий диполь, наличие которого усилит действие комплексообразователя в одном направлении и ослабит его в обратном (рис. XIV-102 *Б*). Поэтому силовое поле комплексообразователя в неоднородном комплексе является, вообще говоря, неодинаковым по разным направлениям (анизотропным). Очевидно, что при заданной структуре внутренней сферы подобная анизотропия поля должна быть выражена тем сильнее, чем больше собственная деформируемость комплексообразователя.

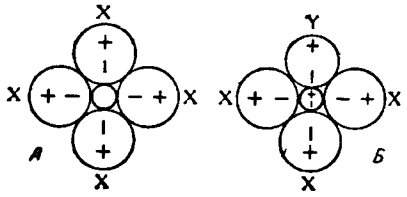


Рис. XIV-102. Первая схема транс-влияния.

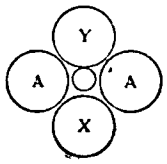


Рис. XIV-103. Схема смещения атомного остова комплексообразователя в неоднородном комплексе.

На прочности связи отдельных лигандов X с комплексообразователем анизотропия поля последнего скажется различно. В то время как оба X, расположенные в цис-положении к Y, практически не испытывают ее действия, связь с комплексообразователем расположенного в транс-положении к Y лиганда окажется либо ослабленной (как на рис. XIV-102, *Б*), либо, наоборот, усиленной. Таким образом, влияние одного из лигандов на прочность комплексной связи другого должно наиболее отчетливо проявляться именно при транс-положении обоих. Аналогичные только что рассмотренным соображения полностью применимы и к октаэдрической конфигурации комплексов с координационным числом 6.

122) Возможно, что основное значение для транс-влияния имеет не односторонняя деформация комплексообразователя, а некоторое его смещение от центрального положения относительно всех лигандов в сторону того или иного из них (рис. XIV-103). Так как подобное смещение может вызываться не только электростатическими эффектами, но и возникновением ковалентных связей, такая трактовка транс-влияния сохраняет свое значение и при преимущественно ковалентном характере внутренней сферы. Действительно, даже очень малое приближение комплексообразователя к одному из лигандов и отдаление от противолежащего может обусловить существенное закрепление связи первого и ослабление связи второго.

123) Из рис. XIV-103 вытекает, что степень проявления транс-влияния должна несколько зависеть и от природы цис-лигандов (A): чем прочнее они связаны с комплексообразователем, тем более затруднено смещение его атомного остова и, следовательно, слабее выражено транс-влияние. Следует подчеркнуть, что обусловленное им изменение энергии комплексной связи во много раз меньше ее общей прочности. Энергетическое соотношение здесь примерно такое же, как при расщеплении уровней центрального атома полями лигандов (доп. 101).

124) Исходя из наличия транс-влияния, удается иногда разобраться в совершенно непонятных без его учета явлениях. В качестве примера рассмотрим химизм образования цис — транс-изомеров комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Как показывает опыт, при действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$ образуется цис-изомер. Следовательно, реакция идет по схеме:

$$K_2\begin{bmatrix} Cl & Cl \\ & Pt \\ Cl & Cl \end{bmatrix} + 2NH_3 = \begin{bmatrix} Cl & NH_3 \\ & Pt \\ Cl & NH_3 \end{bmatrix} + 2KCl$$

С другой стороны, обработка $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ кислотами приводит к образованию транс-изомера по схеме:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NH_3 \end{bmatrix}Cl_2 + 2HCl = \begin{bmatrix} Cl & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix} + 2NH_4Cl$$

Таким образом, исходя из иона $[PtCl_4]^{2-}$, можно получить только цис-, а из иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ — только транс-изомер.

С точки зрения приведенного выше объяснения транс-влияния, эти результаты опыта могут быть истолкованы следующим образом. Так как взаимодействие Pt^{2+} с хлором должно быть сильнее, чем с NH_3, замена одного из хлоров в $[PtCl_4]^{2-}$ на аммиак ведет к закреплению комплексной связи хлора, расположенного в транс-положении к замещенному. Поэтому вторая молекула аммиака замещает один из хлоров, находящихся к нему в цис-положении. Наоборот, замена одной из молекул аммиака в $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ на хлор по тем же причинам ведет к ослаблению связи занимающего транс-положение NH_3. В результате именно последний замещается на второй хлор, который, таким образом, входит в транс-положение к первому.

125) Реакции замещения во внутренней сфере комплексного соединения (с положительным центральным атомом) могут, вообще говоря, протекать по типам и S_N1, и S_N2 (X § 2 доп. 11). Предполагается, что переходное состояние (IV § 2 доп. 11) в обоих случаях различно, как то видно, например, из следующей схемы:

$$[Co(NH_3)_5A]'' + B' \rightleftharpoons \left| \begin{matrix} [Co(NH_3)_5]''' + A' + B' \\ [Co(NH_3)_5AB]' \end{matrix} \right| \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5B]'' + A'$$

В первом случае сначала освобождается (за счет электролитической диссоциации) место во внутренней сфере и лишь затем происходит замещение, тогда как во втором случае исходный комплекс сперва присоединяет дополнительный лиганд и только после этого отщепляет лишний (против характерного для данного комплексообразователя координационного числа). Таким образом, по диссоциационной схеме (S_N1) возникает промежуточный комплекс с координационным числом 5, а по ассоциативной (S_N2) — с координационным числом 7. Так как экспериментально находимый порядок реакции еще не определяет ее истинную молекулярность (IV § 2 доп. 3), установить действительный химизм процесса большей частью бывает весьма трудно. По реакциям замещения в комплексах имеются обзорная статья * и специальные монографии **.

126) Изменение состава внутренней сферы нередко сопровождается ее *изомеризацией*. Например, при аквации по схеме $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl(OH_2)]^{++} + Cl'$ исходный транс-изомер (Cl, Cl) переходит в цис-изомер (Cl, OH_2). Напротив, обработка цис-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ крепкой соляной кислотой приводит к образованию транс-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. Иногда изомеризация происходит и без изменения состава. Например, при упаривании водного раствора цис-$[Co(En)_2(NO)_2Cl]^+$ выделяется транс-изомер.

---

* Браун Д. Д., Успехи химии, 1956, № 10, 1303.

** Лэнгфорд К., Грей Г., Процессы замещения лигандов. Пер. с англ., под ред. К. Б. Яцимирского. М., «Мир», 1969. 159 с.

Кейдлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. Пер. с англ., под ред. А. Н. Ермакова. М.; «Мир», 1970. 392 с.

127) Как было показано еще довольно давно (1937 г.), изомеризация комплексов Co^{III} хорошо истолковывается на основе схемы S_N1 и следующего представления о сравнительных скоростях возможных превращений промежуточного пентакоординированного комплекса: замещение > изомеризация ≫ изменения конфигурации (на тригональную бипирамиду). Если известно относительное транс-влияние лигандов и какой из них наиболее лабилен, то направление изомеризации может быть намечено теоретически.

128) Степень затрудненности перехода менее устойчивых пространственно-изомерных форм в более устойчивые сильно зависит от природы комплексообразователя, причем наибольшая она у производных платины. Так, в растворах цис- и транс-изомеры $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ сохраняют свою конфигурацию сколь угодно долго, тогда как цис-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ имеет ясно выраженную тенденцию к самопроизвольному переходу в транс-форму.

129) Зависимость скорости а к в а ц и и от природы покидающего внутреннюю сферу лиганда была изучена на реакции: $[Co(NH_3)_5X]^{\cdot\cdot} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH_2]^{\cdot\cdot\cdot} + X'$. Оказалось, что скорость эта изменяется по следующему ряду лигандов:

$$HCO_3^- > NO_3^- > I^- > Br^- > H_2O > Cl^- > SO_4^{2-} > F^- > CH_3COO^- > NCS^- > NO_2^-$$

130) Так как реакции комплексных соединений обычно протекают в растворах (большей частью — водных), оценка устойчивости внутренних сфер, как правило, относится именно к р а с т в о р е н н о м у состоянию. По данному вопросу имеются обзорная статья* и специальные монографии**.

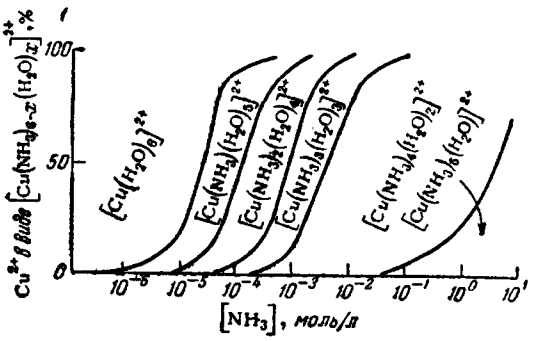


Рис. XIV-104. Области устойчивости аммиакатов Cu^{2+}.

Для некоторых комплексообразователей ряды аддендов по эффективной прочности комплексной связи (в водных растворах) были установлены более или менее детально. Так, для Pt^{2+} получается следующий ряд одновалентных анионов: $NO_3^- \ll OH^- < Cl^- < Br^- < SCN^- < I^-$. Подобным же образом для Ni^{2+} действителен ряд $Cl^- < NO_3^- < Br^- < NCS^- < CN^-$, для Cr^{3+} — ряд $NCS^- < NO_2^- < I^- < ClO_4^- < NO_3^- < Br^- < Cl^-$, а для Fe^{3+} — ряд $Br^- < Cl^- < NCS^- < F^- \ll OH^-$.

131) Как видно из приводимых ниже значений K_1 для комплексных ионов типа $[Co(NH_3)_n(OH_2)_m]^{\cdot\cdot\cdot}$ (при 15 °C и $\mu = 0$), последовательное замещение NH_3 на H_2O ведет к довольно быстрому нарастанию кислотности:

$[Co(NH_3)_5OH_2]^{\cdot\cdot\cdot}$	$[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]^{\cdot\cdot\cdot}$	$[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]^{\cdot\cdot\cdot}$	$[Co(NH_3)_2(OH_2)_4]^{\cdot\cdot\cdot}$
$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$

По-видимому, такой ход констант обусловлен главным образом (но не исключительно) статистическим эффектом — повышением вероятности отщепления протона по мере увеличения числа молекул воды во внутренней сфере.

132) На рис. XIV-104 показаны области устойчивости различных аммиакатов Cu^{2+} в водно-аммиачных средах. Как видно из рисунка, при обычных для аналитической

---

* Я ц и м и р с к и й К. Б., Успехи химии, 1953, № 4, 410.

** Ш л е ф е р Г. Л. Комплексообразование в растворах. Пер. с нем., под ред. А. А. Гринберга. М., «Химия», 1964, 379 с.

Р о с с о т т и Ф., Р о с с о т т и Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. М., «Мир», 1965, 564 с.

практики концентрациях аммиака 0,01—1,0 *М* доминирующей формой является тетраамминакат.

133) Теория равновесий в растворах аммиакатов разработана весьма детально*. В ее основе лежит следующее общее уравнение для последовательных констант нестойкости:

$$K_n = \frac{[Э(NH_3)_{n-1}][NH_3]}{[Э(NH_3)_n]}$$

Некоторые численные значения K_n даны в приводимой сводке:

Э \ n	1	2	3	4	5	6
Ag^+	$6\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$				
Mg^{2+}	$6\cdot10^{-1}$	1,4	2,6	5,0	9,9	20
Zn^{2+}	$4\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$		
Cd^{2+}	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	2,1	46
Cu^{2+}	$7\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$		
Ni^{2+}	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$	$9\cdot10^{-1}$
Co^{2+}	$8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$	$7\cdot10^{-1}$	4,2
Co^{3+}	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-7}$	$8\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-5}$

Как видно из этой сводки, пользование значениями K_n открывает прежде всего возможность сопоставления устойчивости комплексных аммиакатов с *разными* максимальными координационными числами (например, Ag, Cu и Co) по *общим* для них значениям K_n. С ростом последних, т. е. увеличением числа уже имеющихся во внутренней сфере молекул аммиака, вероятность его отщепления, как правило, увеличивается (возрастание значений K_n). Однако у цинка имеет место практическое равенство последовательных констант, а у серебра наблюдается даже обращение устойчивости: при наличии во внутренней сфере двух молекул аммиака отщепление NH_3 осуществляется труднее, чем при наличии только одной. Интересные результаты дает сопоставление хода изменения K_n для разных комплексообразователей. Например, прочность связи первых четырех молекул аммиака в комплексах Cd и Ni почти одинакова, но у следующих двух они очень различны. Как известно, для никеля в комплексных аммиакатах характерно координационное число шесть, а для кадмия — четыре. Магний вообще дает лишь очень неустойчивые аммиакаты, но координационное число шесть для него оказывается характернее, чем для кадмия.

134) Ранее (IX § 2 доп. 11) уже отмечалось, что количественная характеристика устойчивости той или иной внутренней сферы в водном растворе часто дается значением *общей* константы нестойкости соответствующего комплекса. Величина эта правильно оценивает суммарную устойчивость внутренней сферы, но не отражает действительного равновесия ее диссоциации. На самом деле состав внутренней сферы никогда не испытывает сразу полного изменения. Напротив, оно всегда протекает по стадиям и обратимо, т. е. аналогично электролитической диссоциации многоосновных кислот. По числовым значениям последовательных констант нестойкости имеется справочная монография**.

135) Следует отметить, что в научной литературе прочность внутренней сферы комплексных соединений очень часто характеризуется не константами нестойкости,

---

* Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. Пер. с англ., под ред. И. В. Тананаева. М., Издатинлит, 1961. 308 с.

** Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.

а константами образования (устойчивости), которые обратны константам нестойкости (диссоциации). Кроме того, нумерация последовательных констант очень часто ведется по порядку не диссоциации, а присоединения данного адденда. Например, для комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ имеем

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]} \quad \text{и} \quad K_{\text{обр}} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}][NH_3]^4}$$

а константу диссоциации по схеме $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3]^{\cdot\cdot} + NH_3$ обозначают и K_1, и K_4.

Обусловлено это различием исходных позиций. Если считать первичным комплексообразователь (т. е., как правило, ион), около которого формируется комплекс, то естественно говорить о константах образования (устойчивости), а последовательные константы нумеровать по порядку присоединения аддендов (т. е. в приведенном выше примере — K_4). Напротив, если считать за первичное комплекс в целом (что эквивалентно молекуле), то естественно говорить о константах диссоциации (нестойкости), а последовательные их значения, как и в многоосновных кислотах, нумеровать по порядку отщепления лигандов (т. е. в приведенном выше примере — K_1). Хотя в специальной литературе по комплексным соединениям чаще применяется первый подход, однако основной единицей химии является *молекула* и поэтому с общехимических позиций правильнее второй.

136) Вероятно, было бы целесообразно константой нестойкости называть только величину, суммарно характеризующую данную внутреннюю сферу (напримр, $K = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}$), а ее ступенчатые изменения именовать последовательными константами диссоциации.

Подавляющее большинство приводимых в литературе значений этих величин рассчитывалось на концентрационной основе (V § 5 доп. 29) и при различной ионной силе растворов. Хотя такими значениями и приходится пользоваться для различных сопоставлений, строго говоря, они не являются сопоставимыми. Теоретически было бы наиболее правильно во всех случаях экстраполировать их к $\mu = 0$ (ср. рис. V-17).

137) Для сравнительной количественной характеристики средней прочности комплексной связи в однородных комплексах может быть использовано выражение $\bar{K} = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots)^{1/n} = K^{1/n}$, где K — обычная полная константа нестойкости (IX § 2 доп. 11), а n — координационное число комплексообразователя. Такая средняя константа нестойкости ($\bar{K}$) удобна тем, что позволяет непосредственно сопоставлять данные для внутренних сфер с различными координационными числами даже в том случае, если отдельные значения K_n для них неизвестны.

138) Первая часть определения *химии* как науки о веществах и их превращениях (I § 1) никак не ограничивает подлежащий рассмотрению набор свойств химических соединений. Прямо не ограничивает его и вторая часть определения, но она ставит вопрос об относительной важности различных свойств для динамики химических превращений.

Как объекты исследования свойства веществ могут быть подразделены на три группы. Одна из них охватывает свойства агрегативные, т. е. присущие агрегатам частиц (например, фазовые переходы). К другой группе относятся свойства молекулярные, т. е. характеризующие молекулы в целом (напримр, потенциалы ионизации). Наконец, к третьей группе принадлежат свойства внутримолекулярные, т. е. характеризующие отдельные части молекул (например, энергии связей). Относительное значение этих трех групп для динамики химических превращений можно грубо оценить следующим рядом: внутримолекулярные > молекулярные > > агрегативные.

Другая сторона вопроса касается индивидуальной природы самих свойств. Если одни из них (например, цветность) могут иметь некоторое значение лишь для идентн-

фикации веществ, то другие (например, кислотно-основные) определяют реакционную способность химических соединений. Очевидно, что оба типа свойств для химии равноценны.

Так как свойства веществ многообразны, вполне естественно, что одновременно сосуществуют различные теоретические подходы к их трактовке, взаимно дополняющие друг друга. Вместе с тем естественно также, что ведущая роль должна принадлежать тем из них, которые способны лучше трактовать свойства, важнейшие для данной области химии. Само собой разумеется, что громадное значение имеют и предсказательные возможности подхода, так как «решающей проверкой любой научной теории является ее способность достоверно предсказывать» (Райт).

XV

Периодический закон как основа химической систематики

Если сопоставить те или иные свойства различных химических элементов, то оказывается, что подавляющее большинство этих свойств является периодической функцией положительного заряда ядра и лишь немногие зависят от него линейно. Как видно из рис. XV-1, линейно изменяются, в частности, характерные для элементов частоты

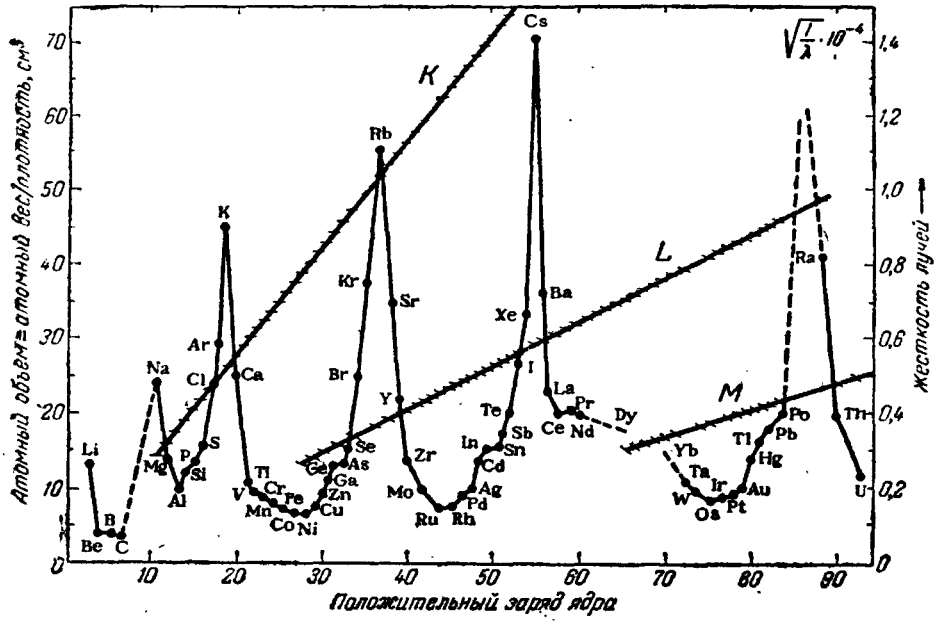


Рис. XV-1. Периодические и непериодические свойства элементов.

колебаний рентгеновских лучей (в зависимости от жесткости соответствующие линиям K, L и M). Хороший пример четко выраженной периодической закономерности дают атомные объемы, т. е. объемы, занимаемые грамм-атомами элементов в твердом состоянии.

Линейный характер зависимости для частот колебаний обусловлен тем, что они определяются непосредственно величиной положительного заряда ядра. Напротив, периодически изменяющиеся свойства связаны с внешними частями атома, т. е. пространственным распределением окружающих ядро электронов. Но основная сущность периодического закона именно и заключается в том, что идущее по мере увеличения

положительного заряда ядра (а следовательно, и числа внешних электронов) *последовательное развитие атомных структур протекает с периодическим образованием сходных электронных систем.* Поэтому все свойства, связанные с распределением электронов в атомах, должны также изменяться периодически, что и наблюдается, в частности, для атомных объемов.

Так как в ряду аналогичных элементов электронные структуры сходны, но не тождественны, при переходе по каждому такому ряду от одного элемента к другому наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее отчетливо выраженное закономерное изменение в том или ином направлении. Последнее определяется главным образом увеличением радиусов аналогичных элементов по мере возрастания в них числа электронных слоев.

§ 1. Элементы. Одной из важнейших практических характеристик элементов является их распространенность в природе. Ниже сопоставлены велнчины атомных процентов для наиболее распространенных в земной коре элементов:

1.	O	52,32	4.	Al	5,53	7.	Ca	1,48	10.	Ti	0,22	13.	Mn	0,03
2.	H	16,95	5.	Na	1,95	8.	Mg	1,39	11.	C	0,14	14.	N	0,03
3.	Si	16,67	6.	Fe	1,50	9.	K	1,08	12.	P	0,04	15.	S	0,03

Как показывают приведенные данные, из общего числа составляющих земную кору (все три оболочки — воздушную, водную и верхнюю часть твердой) атомов 99,4% приходится на долю только 15 элементов, а содержание всех остальных вместе взятых составляет лишь 0,6%. Интересно отметить, что наиболее распространенные элементы обладают сравнительно малыми положительными зарядами ядер.[1–8]

Хотя для большинства элементов при обычных условиях характерно существование в виде какого-либо одного простого вещества, многие из них характеризуются наличием аллотропии (II § 4). Последняя, вообще говоря, может быть обусловлена как различием в кристаллической структуре (например, графит и алмаз), так и различной атомностью молекул (например, кислород и озон). В обоих случаях соответствующие простые вещества более или менее сильно отличаются друг от друга по свойствам. При дальнейшем изложении во внимание принимаются, главным образом, наиболее обычные формы элементов.[9–17]

Газообразны при обычных условиях только H, N, O, F, Cl и инертные газы, т. е. элементы, расположеиные в верхней и правой части периодической системы. Жидки при обычных условиях Br и Hg. Вследствие легко наступающего переохлаждения в жидком состоянии нередко сохраняются также Cs (т. пл. +28° C) и Ga (+30° C). Остальные элементы при обычных условиях тверды.[18, 19]

В свободном состоянии подавляющее большинство элементов имеет металлический вид с оттенками от серебристо-белого до темно-серого, причем это относится не только к типичным металлам, ио и к ряду металлоидов: C (графит), Si, As, Se, Te. Лишь немногие элементы при сохранении общего металлического вида имеют иные оттенки. Так, Cu окрашена в красный цвет, Au — в желтый, Bi характеризуется красноватым оттенком, Pb — синеватым, I — темио-фиолетовым. Из элементов, не имеющих металлического вида, S имеет желтый цвет, F — очень бледный зеленовато-желтый, Cl — желто-зеленый и Br — красно-коричневый. Бесцветными являются H, N, O и инертные газы, а из твердых элементов—только фосфор (белый) и углерод (алмаз). Как показывает приведенный перечень, для всех элементов 4—7 периодов, кроме брома и инертных газов, характерен металлический вид. Не имеющие его эле-

менты сосредоточены в верхней правой части развернутой формы периодической системы (стр. 4).

Такие физические свойства, как температура плавления, плотность, твердость и т. д., зависят от типа кристаллической решетки и, строго говоря, могут подвергаться сравнению только при его одинаковости для сопоставляемых элементов. В общем все эти свойства показывают более или менее отчетливо выраженную периодическую зависимость от положительного заряда ядра.[20–25]

По своему общему химическому характеру большинство элементов является металлами. Все они располагаются в левой и нижней частях системы, причем пограничными представителями можно считать Be, Al, Ge, Sb и Po. Правую верхнюю часть системы заполняют элементы металлоидного характера, причем их пограничными представителями являются B, Si, As и Te. Таким образом, приблизительную границу между металлами и металлоидами можно провести по линии, проходящей между обоими приведенными рядами элементов.

При переходе слева направо или снизу вверх в малых периодах (кроме первого) наблюдается отчетливое ослабление металлического или усиление металлоидного характера элементов. Сложнее обстоит дело в больших периодах, где для рядов аналогов 1—3 (см. стр. 4) и 14—17 сохраняется, в общем, та же закономерность, тогда как переход по рядам 4—13 слева направо не сопровождается четким последовательным изменением свойств, а переход снизу вверх обычно ведет не к ослаблению, а к усилению металлического характера элементов. Из сопоставления друг с другом рядов, входящих в одну и ту же группу (1 и 11, 2 и 12 и т. д.), вытекает, что элементы левого ряда всегда имеют более отчетливо выраженные металлические свойства, чем правого. Особняком в ряду своих аналогов стоит водород, металлоидный характер которого (из-за малого заряда ядра) выражен слабее, чем у иода. В общем, следовательно, наиболее активными металлами являются элементы левого нижнего угла (Fr, Cs, Ra), наиболее активными металлоидами — элементы верхнего правого угла (F, O, Cl) периодической системы.

Взаимодействие между элементами протекает, как правило, тем более энергично, чем сильнее они отличаются друг от друга по своему химическому характеру. Поэтому, например, теплоты образования соединений между членами одного и того же периода обычно тем больше, чем дальше они расположены друг от друга. В качестве иллюстрирующего эту закономерность примера ниже приводятся теплоты образования некоторых соединений между элементами 3 и 2 периодов. Так как формулы этих соединений различны, данные для них непосредственно сопоставляться не могут и должны быть предварительно приведены к сравнимому виду. Для этого теплоты образования грамм-молекул делят на число имеющихся в соединении валентных связей и получают таким образом величины, отнесенные к одному грамм-эквиваленту (теплоты образования «на связь»). Последние уже могут быть сопоставлены друг с другом. Ход расчета виден из данных приводимой ниже таблицы.[26–28]

	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
Молекулярная теплота образования, *ккал* . .	98	154	167	170	104	143	144	305	94	10
Число валентных связей	1	2	3	4	5	2	2	6	4	10
Теплота образования на связь, *ккал*	98	77	56	43	21	72	72	51	24	1

Хотя *валентность* химических элементов, вообще говоря, зависит от природы обоих взаимодействующих атомов (а также и от внешних условий), однако у многих элементов она остается практически постоянной. Для других (например, Mn, Ru) наблюдается, наоборот, проявление очень большого ее разнообразия. У подобных элементов с переменной валентностью максимальная наблюдается обычно в кислородных или фтористых соединениях, минимальная — в соединениях с некоторыми нейтральными молекулами — (CO и др.) и в комплексных цианидах.

Из элементов малых периодов (1—3) переменная валентность характерна только для N, P, S и Cl. Гораздо распространеннее она среди членов больших периодов (4—7), причем в началах этих периодов тенденция к образованию соединений низших валентностей при переходе по рядам (4—10) снизу вверх усиливается, а в их концах (ряды аналогов 13—16) ослабевает.

Переход нейтрального атома в ион сопровождается изменением всех основных поляризационных характеристик элемента — его заряда, радиуса и типа внешней электронной оболочки. *Совокупность* перечисленных признаков в общих чертах определяет химический характер иона.

Элементарные ионы известны только типов: $Э^{2-}$, $Э^{-}$, $Э^{+}$, $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^{4+}$, т. е. от отрицательно двухзарядного до положительно четырехзарядного. Более высокой валентности Э отвечает образование либо поляриых соединений (например, NH_3), либо комплексных ионов (например, CrO_4^{2-}).

Значение *заряда* для химических свойств чрезвычайно велико, особенно потому, что с его изменением меняются и остальные основные характеристики элемента (радиус, структура внешней электронной оболочки). Одинаковость заряда часто влечет за собой наличие большого сходства между членами различных групп периодической системы. Например, шестивалентный уран по химическим свойствам очень похож на шестивалентный вольфрам (при резком различии свойств у простых веществ). С другой стороны, для одного и того же элемента в разных валентных состояниях обычно характерны резко различные свойства. Например, двухвалентный Mn гораздо более похож на двухвалентное Fe, чем на семивалентный Mn.

Последовательное уменьшение *радиуса* сказывается на поляризационных свойствах ионов аналогично повышению заряда. Один из этих факторов может быть поэтому в большей или меньшей степени компенсирован другим. Подобной компенсацией и обусловлено часто наблюдающееся в периодической системе сходство свойств ионов, стоящих наискось друг от друга. Например, Ga^{3+} (0,62 Å) во многих отношениях похож на Sn^{4+} (0,74 Å), Ca^{2+} (1,06 Å) — на La^{3+} (1,22 Å) и т. д.[29]

Весьма резко сказывается на свойствах ионов изменение структуры *внешней электронной оболочки.* Подобное изменение имеет место, в частности, при переходе от элементов 11—17 рядов аналогов 4 периода (Cu—Br) к соответствующим элементам 3 периода (Na—Cl). По предыдущему (XIII § 3), ионы с 18-электронной внешней оболочкой характеризуются значительно бо́льшими поляризующим действием и собственной деформируемостью, чем 8-электронные. Благодаря этому при своей характеристичной валентности элементы правых подгрупп четвертого периода не только резко приближаются по многим свойствам к соответствующим элементам третьего, но нередко переходят за них и оказываются тогда более похожими на элементы 2 периода (Li — F), чем их ближайшие аналоги (в случае особенно легко

деформируемых ионов $Э^+$ семейства меди «заскок» их по ряду свойств заходит даже за 2 период). Подобным же образом «подтягиваются вверх» и 18-электронные ионы 5 и 6 периодов. Учет этого обстоятельства весьма важен для понимания имеющих место в периодической системе закономерностей.[30–32]

То или иное сходство свойств между ионами, характеризующимися различными структурами внешней электронной оболочки, сильно зависит от природы третьего иона, взаимодействующего с каждым из данных. Если, например, сопоставить 8-электронные Na^+ (0,98 Å), Rb^+ (1,49 Å) и Sr^{2+} (1,27 Å) с 18- и (18 + 2)-электронными Ag^+ (1,13 Å), Tl^+ (1,49 Å) и Pb^{2+} (1,32 Å), то оказывается, что те и другие соответственно сходны друг с другом по отношению к трудно деформируемым анионам (F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}), но существенно различаются по отношению к легко деформируемым (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), причем различие проявляется тем резче, чем деформируемость анионов больше. Это обстоятельство следует всегда иметь в виду при сопоставлении элементов разных подгрупп одной и той же группы периодической системы.

Так как усиление поляризационного взаимодействия между ионами ведет к уменьшению полярности связи, подобное *изменение характера химической связи* должно нередко наблюдаться при сопоставлении соединений тех или иных рядов элементов по периодической системе. Очевидно, что степень выраженности этого изменения будет зависеть от поляризационных свойств как катиона, так и аниона.

Наиболее проста зависимость от природы аниона: чем больше его деформируемость, тем благоприятнее условия для возникновения менее полярной связи. Со стороны катиона дело обстоит сложнее, так как здесь приходится проводить различие между трудно деформируемыми ионами типа инертного газа и значительно легче деформируемыми ионами с 18-электронными (и незаконченными) внешними оболочками. У первых тенденция к образованию менее полярных связей быстро возрастает по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса. У вторых тенденция эта должна быть вообще значительно большей, а зависимость ее от заряда и радиуса (в общем та же) выраженной много слабее. Поэтому можно ожидать, что область существования соединений, построенных по типу сравнительно малополярной связи для катионов с 18-электронными (и незаконченными) внешними оболочками, будет значительно более широкой.[33, 34]

Дополнения

1) При радиусе земного шара 6378 *км* у экватора или 6357 *км* у полюсов его общая поверхность составляет $5{,}10 \cdot 10^8$ *км*^{2}, а объем — $1{,}08 \cdot 10^{12}$ *км*^{3}. Масса Земли равна $5{,}98 \cdot 10^{27}$ *г*, а общее число образующих ее атомов имеет порядок 10^{50}.

2) Изучение состава непосредственно связанной с твердой земной корой нижней части *атмосферы* не представляет особых трудностей, так как содержание в ней отдельных элементов на всем протяжении земного шара практически одинаково. Сравнительно легко оценить также и количество отдельных элементов, содержащееся в водных массах земной поверхности (*гидросфере*).

Для твердой земной коры (*литосферы*) такая оценка весьма затруднена чрезвычайным многообразием горных пород и неравномерностью их распределения. Важным фактором является также трудность непосредственного проникновения в твердую земную кору из-за господствующего там теплового режима: в самом верхнем слое с углублением на каждые 100 *м* температура повышается в среднем на 3 *град*, а дальнейшее ее изменение предположительно показано на рис. XV-2.

3) Однако в данном случае на помощь человеку до некоторой степени приходит сама природа. Благодаря геологическим сдвигам, обнажавшим нижние пласты литосферы, последняя в настоящее время более или менее изучена на глубину около 20 *км*. Приблизительная оценка относительной распространенности различных горных пород в соединении с результатами нескольких тысяч их химических анализов позволила до известной степени выяснить средний химический состав литосферы. Учитывая одновременно состав гидросферы и атмосферы, геохимия (II § 3) намечает порядок относительной распространенности элементов, показанный на рис. XV-3. Как видно из него, относительная распространенность элементов в земной коре является хотя и сложной, но все же определенно периодической функцией положительного заряда ядра.

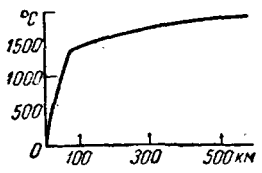


Рис. XV-2. Изменение температуры Земли с глубиной.

4) В настоящее время можно считать принципиально установленным, что все химические элементы присутствуют во всех минералах. Однако содержание большинства из них в каждом отдельном образце настолько ничтожно, что поддается выявлению лишь путем специальных исследований. При практическом проведении анализов горных пород подобные «следы» обычно не учитываются. Обстоятельство это сказывается в некоторой недооценке распространенности наиболее рассеянных элементов. По чувствительности определения их следовых количеств имеется обзорная статья *.

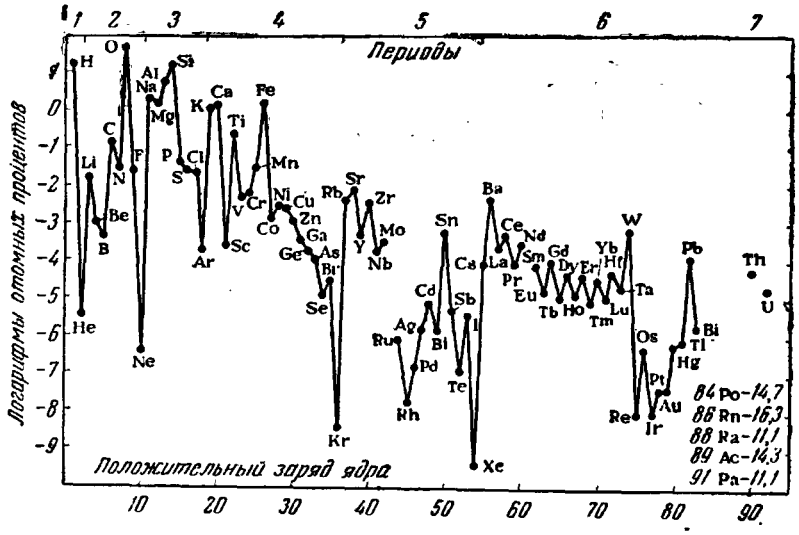


Рис. XV-3. Распространенность элементов в земной коре.

5) Точное изучение содержания отдельных примесей в старинных изделиях имеет большое значение для археологии, так как часто позволяет выяснить происхождение материала этих изделий и тем самым устанавливать пути торговых сношений данной эпохи. Например, так было доказано, что средневековая Европа снабжалась оловом из английских месторождений (ныне выработанных). Золото в римскую эпоху поставляла главным образом Испания.

6) Из образующих земную кору элементов человеческий организм (X § 2 доп. 103) концентрирует в себе лишь немногие, как это видно из приводимого ниже сопоставления (в вес.%):

* Мейнке В., Успехи химии, 1956, № 6, 770.

	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K
Земная кора	49,5	25,7	7,5	4,7	3,39	2,63	2,40
Человеческий организм . .	65,04	<0,01	<0,001	<0,1	1,4	0,26	0,27
	Mg	H	Ti	Cl	P	C	S	N
Земная кора	1,93	0,87	0,58	0,19	0,12	0,08	0,06	0,03
Человеческий организм . .	<0,1	10,05	<0,001	0,25	0,8	18,25	0,21	2,65

По сравнению со средним составом земной коры в человеческом организме увеличено содержание только C, N, H, P, S, O, Cl (кроме того, I и Br). Интересно, что почти все эти элементы обладают сравнительно малыми положительными зарядами ядер и имеют металлоидный характер.

7) Хотя распределение элементов в толще земного шара на глубине большей 20 *км* недоступно пока непосредственному изучению, однако внутреннее строение и состав Земли могут быть приблизительно намечены на основе сопоставления ряда данных из различных областей. Например, при средней плотности внешнего слоя земной коры около 2,7, плотность Земли в целом составляет 5,5. Отсюда следует, что в глубинах Земли должны преобладать более тяжелые вещества, чем у ее поверхности.

Характер распространения сейсмических волн говорит за наличие в земном шаре нескольких шаровых зон (рис. XV-4). Структуру Земли можно несколько упрощенно

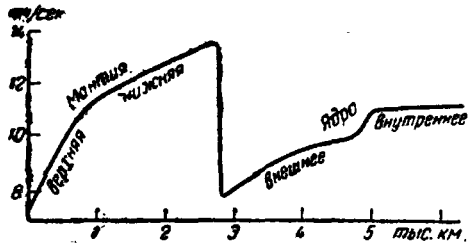


Рис. XV-4. Изменение скорости распространения продольных сейсмических волн в земном шаре с глубиной.

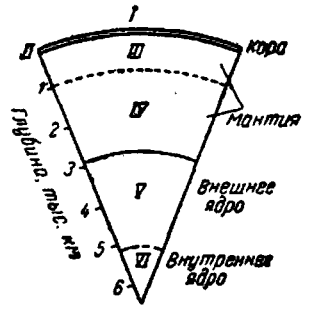


Рис. XV-5. Схема структуры земного шара.

представить себе так, как показано на рис. XV-5. Под слоем атмосферы (*I*) на глубину приблизительно 100 *км* располагается зона (*II*) со средней плотностью 2,8. Затем до 1000 *км* (*III*) — с плотностью 3—4, до 3000 *км* — (*IV*) с плотностью 5—6 и, наконец, до центра Земли идут зоны (*V* и *VI*) с плотностью 9—11. По мере продвижения к центру Земли давление возрастает следующим образом:

Глубина, *км*	100	300	600	900	1600	2900	6370
Давление, тыс. *атм* . .	31	100	213	346	680	1370	3510

Таким образом, в центре земного шара давление равно 3,5 млн. *атм*.

8) Химический состав отдельных зон может быть ориентировочно намечен на основе соображений, связанных с процессом образования земного шара и данными химического анализа метеоритов (XIV § 1 доп. 4). Весьма вероятным представляется, что *II* и *III* зоны состоят, в основном, из различных силикатных пород, *IV* — из смеси окислов и сульфидов железа и других тяжелых металлов, а в центральной части Земли (*V* и *VI*) сосредоточены свободные тяжелые металлы с преобладающим содержанием железа и отчасти никеля. Вероятное преимущественное распределение в этих зонах химических элементов показано на рис. XV-6. Как видно из рисунка, это распределение имеет отчетливо выраженный периодический характер. По распространенности

химических элементов не только на Земле, но и в других частях Вселенной имеются специальные монографии *.

9) По аллотропии химических элементов имеется специальная монография **. Особый случай аллотропии характерен для *водорода*. При обычных условиях он состоит из находящейся в равновесии смеси одной части параводорода и трех частей ортоводорода. Обе формы имеют один и тот же состав, отвечающий формуле H_2, и практически одинаковые химические свойства, но несколько различаются

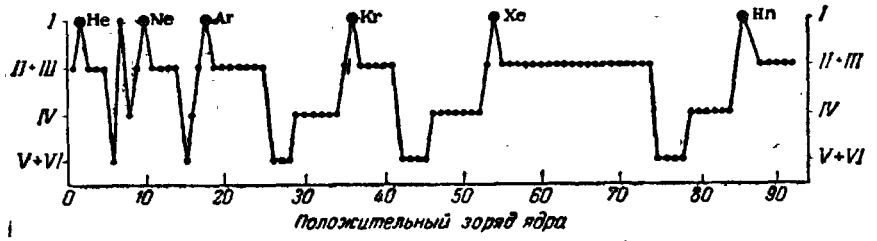


Рис. XV-6. Преимущественное нахождение элементов в земном шаре.

по некоторым физическим. Наиболее существенное различие наблюдается в отношении величин теплоемкости и теплопроводности, измерение которых и может служить для определения содержания каждой из форм в их смеси. Так как переход орто → пара сопровождается выделением тепла (0,3 *ккал/моль*), состав этой смеси изменяется при низких температурах в пользу параводорода (рис. XV-7). Имеется указание на наличие подобной же аллотропии у молекул N_2, причем в обычных условиях отношение равновесных концентраций орто-/пара- равно 2 : 1.

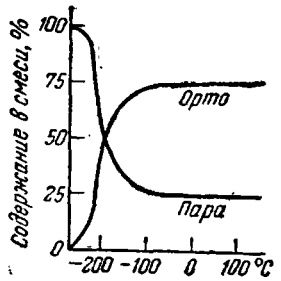


Рис. XV-7. Равновесие аллотропических форм водорода.

10) Параводород (99,7%) удобно получать путем пропускания обычного водорода сквозь трубку, заполненную активированным углем и охлажденную до 20 °K. Точки плавления и кипения параводорода лежат соответственно при 13,88 и 20,29 °K. Обратный его переход в равновесную смесь сам по себе при обычных температурах практически не происходит, но может быть сильно ускорен катализаторами (например, платиновой чернью). Почти чистый (99%) ортоводород удалось получить с помощью газовой хроматографии обычного водорода на окиси алюминия (при 20 °K и 50 *мм рт. ст.*). Для его температур плавления и кипения даются значения 13,93 и 20,41 °K.

11) Существование аллотропических модификаций водорода связано с различным характером собственного вращения входящих в состав молекул H_2 протонов: у ортоводорода они вращаются вокруг своей оси в одинаковых направлениях, а у параводорода — во взаимно противоположных. Подобный спин водородных ядер по своему характеру аналогичен спину электронов и также сопровождается возникновением магнитных полей. Однако последние несравненно (примерно в 660 раз) слабее полей, возникающих при спине электронов.

12) Наличие спина водородного ядра создает возможность аллотропии и атома водорода: направления магнитных моментов его протона и электрона могут быть параллельными или антипараллельными. Изредка осуществляющийся самопроизвольный переход первого состояния в несколько более энергетически выгодное второе является причиной возникновения идущего из Космоса излучения на волне 21 *см* (VI § 3 доп. 10).

---

* Чердынцев В. В. Распространенность химических элементов. М., Госатомиздат, 1956. 360 с.
Аллер Л. Распространенность химических элементов. Пер. с англ. под ред. О. А. Мельниковa. М., Издатинлит, 1963. 357 с.

** Эддисон У. Аллотропия химических элементов. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 205 с.

На основе таких переходов были сконструированы атомные часы, гораздо более точные, чем цезиевые (XIII § 1 доп. 4). Их возможная ошибка оценивается в 1 *сек* за миллион лет.

13) Другой особый случай аллотропии характерен для *гелия* (ср. II § 2 доп. 11). При его охлаждении до 2,17 °К под давлением собственного насыщенного пара (37,8 *мм рт. ст.*) происходит фазовый переход второго рода (XIV § 1 доп. 58) и жидкий гелий из обычной своей формы (т. н. гелий I) переходит в другую модификацию (т. н. гелий II). Как видно из рис. XV-8, при повышении давления точка перехода (т. н. λ-точка) несколько смещается в сторону более низких температур.

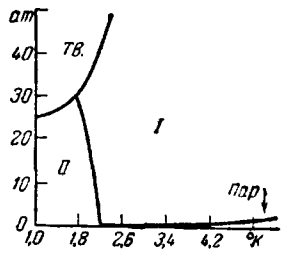


Рис. XV-8. Диаграмма состояния гелия.

14) Если гелий I по свойствам подобен прочим сжиженным газам, то свойства гелия II в некоторых отношениях совершенно необычны. Например, он обладает сверхтекучестью, т. е. обнаруживает практически полное отсутствие вязкости, а теплопроводность его несравненно выше, чем даже у серебра. При теоретической трактовке необычных свойств гелия II используются представления о фононах (XIII § 3 доп. 28) и до известной степени аналогичных им квантах более коротковолновых возбуждений — р о т о н а х (ранее ассоциировавшихся с вихревым движением).

15) Два электрона атома гелия могут иметь спины параллельные (о р т о г е л и й) или антипараллельные (п а р а г е л и й). Обе формы сосуществуют в обычном гелии, причем переход между ними относится к «запрещенным» (VI § 3 доп. 10).

16) Для ряда химических элементов и многих их производных характерна п о л и м е р и з а ц и я. По образующимся за ее счет высокомолекулярным неорганическим соединениям имеются обзорные статьи *.

17) В принципе, общим для всех неметаллических веществ аллотропическим изменением является их переход при очень высоких давлениях в м е т а л л и ч е с к о е состояние. Например, для водорода такое давление оценивается в 2 млн. *атм* (поэтому возможно, что металлический водород существует на Юпитере). Теплота образования металлического водорода из атомов оценивается в 10 *ккал/г-атом*, тогда как для обычного молекулярного она равна 52 *ккал/г-атом*. Последний является, следовательно, энергетически более выгодной формой. Однако существует предположение, что после снятия давления металлический водород может сохраняться в метастабильном состоянии и при обычных условиях. По химии высоких давлений (включая и переходы в металлическое состояние) имеется обзорная статья **.

18) Газообразные при обычных условиях элементы (за исключением инертных газов) состоят из д в у х а т о м н ы х молекул. То же в большей или меньшей степени относится и ко многим другим элементам в парах. Как видно из рис. XV-9, энергия диссоциации элементарных двухатомных молекул является отчетливо выраженной п е р и о д и ч е с к о й функцией положительного заряда ядра (с минимумами во второй и максимумами в пятой группе).

19) Интересные результаты дает сопоставление следующих параметров:

	O_2^+	O_2	O_2^-
Ядерное расстояние, Å . . .	1,12	1,21	1,28
Энергия диссоциации, *ккал/моль*	154	119	98

* А н д р и а н о в К. А., Успехи химии, 1958, № 11, 1257,
К о р ш а к В. В., М о з г о в а К. К., Успехи химии, 1959, № 7, 783.
Э м е л е у с Г. Дж., Успехи химии, 1961, № 3, 410,
А н д р и а н о в К. А., Х а й д у к и И., Х а н а н а ш в и л и Л. М., Успехи химии, 1965, № 1, 27,

** Х а м а н и С. Д., Успехи химии, 1965, № 9, 1674.

Как видно из показанной на рис. XV-10 схемы 2*p*-орбит атомов кислорода и молекулы O_2, изолированные электроны находятся на разрыхляющих уровнях. Поэтому естественно, что снятие одного из таких электронов $(O_2 \longrightarrow O_2^+)$ ведет к закреплению связи, а добавление лишнего $(O_2 \longrightarrow O_2^-)$ — к ее ослаблению. Напротив, у молекулы азота все валентные электроны находятся на связывающих уровнях и поэтому переход $N_2 \longrightarrow N_2^+$ сопровождается увеличением ядерного расстояния (от 1,095 до 1,116 Å) и ослаблением связи (от 226 до 202 *ккал/моль*).

Подобно кислороду ведут себя молекулы фтора (рис. VI-7) и

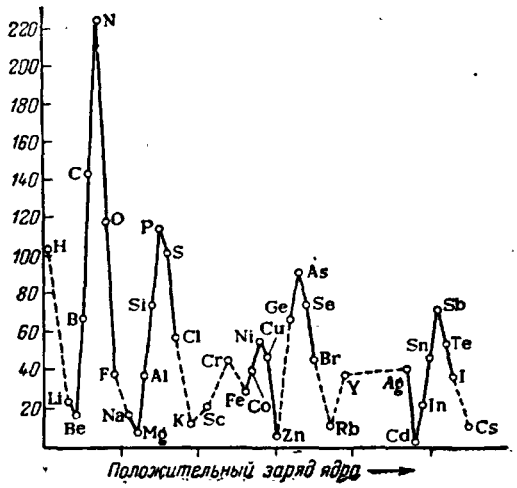


Рис. XV-9. Энергии диссоциации двухатомных молекул (*ккал/моль*).

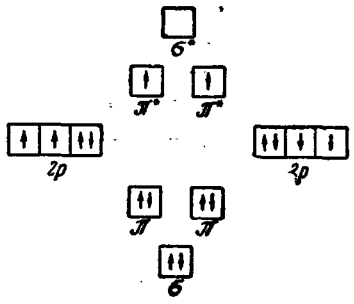


Рис. XV-10. Схема 2*p*-орбит атомов кислорода и молекулы O_2.

другнх галондов, у которых отрыв электрона сопровождается резким увеличением энергии диссоциации (*ккал/моль*):

F_2	Cl_2	Br_2	I_2	F_2^+	Cl_2^+	Br_2^+	I_2^+
38	58	46	36	77	93	73	68

Хотя у кислорода при переходе $Э_2 \longrightarrow Э_2^+$ уходит один из д в у х разрыхляющих электронов внешнего слоя, а у галондов только один из ч е т ы р е х, относительное укрепление связи во втором случае значительнее. Вместе с тем удаление электрона со с в я з ы в а ю щ е й орбиты в молекулах щелочных металлов тоже сопровождается повышением энергии диссоциации: $Li_2(26) \longrightarrow Li_2^+(36)$ и $Na_2(17) \longrightarrow Na_2^+(24)$. Причины и того и другого неясны.

Несмотря на эти неясности, сама возможность предвидения характера энергетических изменений молекул, возникающих в результате их ионизации, является одной из больших заслуг теории молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14). Однако не следует ее переоценивать. «Теория МО, так же как и квантовая теория атома, дает просто модель — чрезвычайно полезную, но все же лишь модель, а не «сущность» саму по себе» (Р а й д).

20) Одной из важных числовых характеристик атомов являются значения их и о н и з а ц и о н н ы х п о т е н ц и а л о в. Величины эти, относящиеся к отрыву от нейтрального атома п е р в о г о электрона, сопоставлены для ряда элементов на рис. XV-11. Как видно из рисунка, первый ионизационный потенциал элементов является отчетливо выраженной п е р и о д и ч е с к о й функцией положительного заряда ядра.

21) Не столь отчетливо выраженный, но все же периодический характер имеют м а г н и т н ы е свойства элементов (точнее, простых веществ). Как видно из рис. XV-12,

диамагнетизм и парамагнетизм характерны для них примерно в одинаковой степени. Интересно отметить, что некоторые элементы (Be, P, Br, Sb) более диамагнитны, чем ближайшие к ним инертные газы.

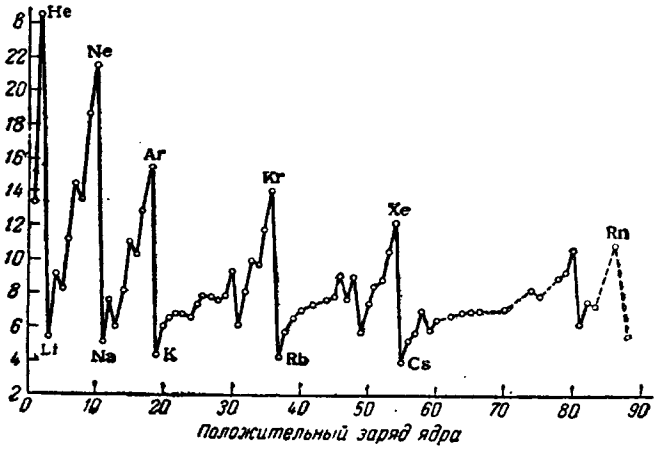


Рис. XV-11. Первые ионизационные потенциалы элементов.

22) Более трех четвертей всех мест в периодической системе Д. И. Менделеева занимают элементы, являющиеся типичными *металлами*. Их общие физические свойства следует поэтому сопоставить несколько подробнее.

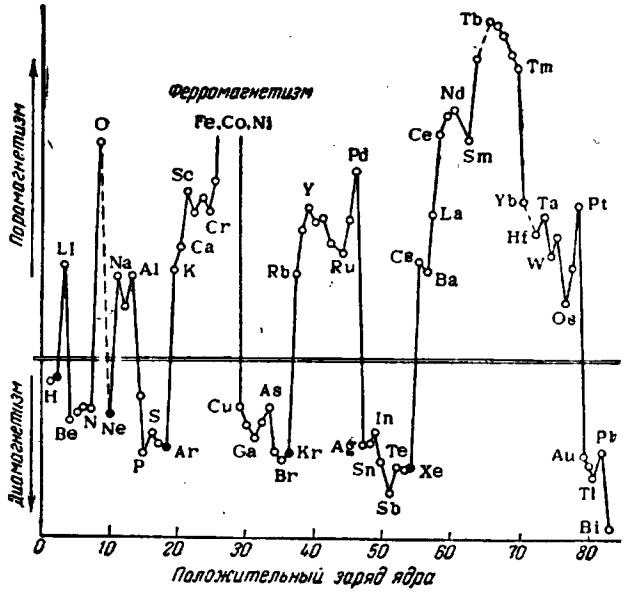


Рис. XV-12. Магнитные свойства элементов.

Большинство металлов кристаллизуется по одному из трех типов пространственной решетки, характеризующихся высокой плотностью упаковки (XII § 2 доп. 37). В приводимые ниже сопоставления структур включены также кратчайшие расстояния (d в Å) между ядрами соседних атомов:

Решетка центрированного куба

Cs	Rb	K	Ba	Na	Li	Nb	Ta	W	Mo	V	Cr	Fe
5,24	4,87	4,62	4,34	3,71	3,03	2,85	2,85	2,73	2,72	2,63	2,49	2,49

Решетка куба с центрированными гранями

Sr	Ca	Ce	Th	Pb	Sc	Ag	Au	Al	Pt	Pd	Ir	Rh	Cu	Ni
4,30	3,93	3,64	3,59	3,49	3,21	2,88	2,88	2,86	2,77	2,75	2,71	2,68	2,55	2,49

Решетка гексагональной плотной упаковки

La	Y	Gd	Lu	Tl	Mg	Zr	Hf	Hg	Cd	Tl	Re	Os	Zn	Ru	Co	Be
3,73	3,59	3,55	3,44	3,40	3,19	3,16	3,14	3,00	2,97	2,91	2,76	2,67	2,63	2,64	2,50	2,22

Подобно большинству других свойств элементов, атомные радиусы металлов (приведенные к одинаковому координационному числу 12) показывают довольно четкую периодическую зависимость от положительного заряда ядра (рис. XV-13).

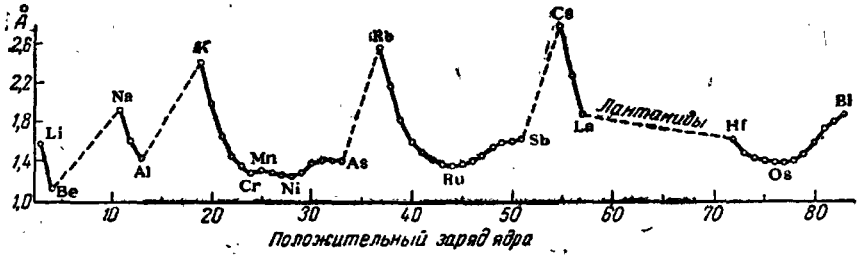


Рис. XV-13. Атомные радиусы металлов.

Ниже сопоставлены некоторые другие свойства металлов:

Температуры плавления, °С

W	3387	Hf	2220	Tl	1670	Mn	1244	Ca	850	Np	637	Li	180
Re	3180	Te	2200	Pd	1554	U	1133	As	817	Sb	631	In	157
Os	3000	Rh	1963	Fe	1536	Cu	1085	Sr	770	Zn	420	Na	98
Ta	3000	V	1890	Sc	1530	Au	1064	Ba	710	Pb	328	K	63
Mo	2615	Cr	1875	Y	1500	Ac	1050	Ra	690	Cd	321	Rb	39
Nb	2470	Zr	1855	Co	1494	Ag	962	Al	660	Tl	304	Ga	30
Ir	2447	Pt	1772	Ni	1455	Ge	937	Mg	650	Bi	271	Cs	29
Ru	2250	Th	1750	Be	1283	La	920	Pu	640	Sn	232	Hg	−39

Температуры кипения, °С

Hf	5690	Ir	4500	La	3450	Au	2850	Co	2255	Sb	1634	Zn	913
Re	5640	Zr	4330	V	3390	Ge	2850	Ga	2200	Bi	1552	Na	900
W	5370	Th	4200	Y	3340	Sc	2830	Ag	2160	Ra	1536	K	776
Ta	5300	Ru	4100	Pu	3235	Fe	2770	Ni	2140	Ca	1490	Cd	770
Os	5000	Np	3900	Ac	3200	Sn	2720	Mn	2120	Tl	1475	Rb	686
Nb	4840	U	3860	Tl	3170	Cr	2570	In	2050	Sr	1357	Cs	670
Mo	4830	Pt	3800	Pd	2900	Al	2520	Pb	1751	Li	1350	As	615
Tc	4600	Rh	3670	Cu	2880	Be	2470	Ba	1634	Mg	1103	Hg	357

Плотность, г/см³

Os	22,6	U	19,0	Th	11,7	Co	8,9	Cr	7,2	As	5,7	Cs	1,9
Ir	22,4	Ta	16,6	Tc	11,5	Ni	8,9	Zn	7,1	Ge	5,3	Be	1,8
Pt	21,5	Hg	13,6	Pb	11,3	Cd	8,7	Ce	6,9	Tl	4,5	Mg	1,7
Re	21,0	Hf	13,3	Ag	10,5	Nb	8,6	Sb	6,7	Y	4,5	Ca	1,5
Np	20,4	Rh	12,4	Mo	10,2	Fe	7,9	Zr	6,5	Ba	3,5	Rb	1,5
Pu	19,8	Ru	12,4	Ac	10,1	Mn	7,4	La	6,2	Sc	2,9	Na	1,0
Au	19,3	Pd	12,0	Bi	9,8	In	7,3	V	6,1	Al	2,7	K	0,9
W	19,3	Tl	11,9	Cu	9,0	Sn	7,3	Ga	5,9	Sr	2,6	Li	0,5

Твердость (по царапанию)

Cr	8,5	Ru	6,5	Ge	6,0	Pd	4,8	Th	3,0	La	2,5	Sn	1,5
W	7,5	Ta	6,5	Be	5,5	Fe	4,0	Al	2,8	Bi	2,3	Pb	1,5
Re	7,0	Rh	6,0	Mo	5,5	Ni	4,0	Ag	2,7	Cd	2,0	Ba	1,3
Os	7,0	Tl	6,0	Hf	5,5	Pt	3,5	Mg	2,5	Ca	1,8	In	1,2
V	7,0	Nb	6,0	Co	5,0	Cu	3,0	Zn	2,5	Ga	1,5	Tl	1,2
Ir	6,5	Mn	6,0	Zr	5,0	Sb	3,0	Au	2,5	Sr	1,5	Na	0,5

Работа выхода электрона, *эв*

Pt	5,3	Cr	4,6	Bi	4,4	Sn	4,2	Nb	4,0	Mg	3,6	Ba	2,5
Ir	5,3	Ru	4,5	Mo	4,3	V	4,1	Ga	4,0	Hf	3,5	Li	2,4
Re	5,0	Hg	4,5	Fe	4,3	Ta	4,1	Tl	4,0	Sc	3,3	Na	2,4
Pd	5,0	W	4,5	Ag	4,3	Cd	4,1	Be	3,9	Y	3,3	Sr	2,4
Rh	4,8	Ni	4,5	Al	4,3	In	4,1	Zr	3,8	La	3,3	K	2,2
Ge	4,8	Co	4,4	Au	4,3	Sb	4,1	Mn	3,8	U	3,3	Rb	2,2
Os	4,7	Cu	4,4	Zn	4,2	Pb	4,0	Tl	3,8	Ca	2,8	Cs	1,8

Объемное расширение (Hg=1)

Ca	1,60	Li	1,04	Mg	0,43	Mn	0,34	Ni	0,23	Fe	0,20	Ir	0,11
Rb	1,49	Cd	0,51	Pb	0,43	Ag	0,31	Bi	0,22	Pt	0,15	Os	0,11
K	1,37	Tl	0,50	Al	0,40	Cu	0,27	Co	0,21	Rh	0,14	Mo	0,06
Na	1,19	Zn	0,48	Sn	0,37	Au	0,24	Pd	0,21	Ta	0,13	W	0,03

Сжимаемость (Hg=1)

Na	38,2	Bi	7,53	Cd	5,63	Ge	3,79	Mn	2,26	V	1,63	Mo	1,21
Ba	27,4	In	7,24	Y	5,61	Zr	2,95	Tl	2,13	Nb	1,53	Pt	1,00
Sr	22,0	Sb	6,53	Sn	5,11	Ag	2,74	Be	2,08	Co	1,45	Rh	0,97
Ca	15,6	Pb	6,34	Th	4,90	U	2,60	Cu	2,03	Ni	1,42	Ru	0,92
La	8,70	Ga	6,19	Zn	4,56	Cr	2,42	Au	1,84	Pd	1,42	Ir	0,82
Mg	7,79	Tl	5,89	Al	4,00	Hf	2,42	Fe	1,63	Ta	1,39	W	0,79

Теплопроводность (Hg=1)

Ag	57,2	Mn	19,8	Ca	12,4	Pt	9,0	Ge	7,7	Rb	4,5	Hf	2,8
Cu	51,3	Ir	18,5	K	12,3	In	9,0	Sn	7,6	Pb	4,4	Tl	2,8
Cn	39,2	Na	17,0	Cd	11,7	Li	9,0	Re	6,3	V	3,9	Sb	2,4
Al	28,0	W	16,9	Cr	11,2	Pd	8,9	Nb	5,7	Zr	3,7	Y	1,9
Be	23,3	Mo	16,5	Rh	11,1	Co	8,8	Ta	5,7	Ga	3,7	La	1,7
Mg	21,8	Zn	14,2	Fe	9,3	Ni	8,5	Tl	4,9	U	3,4	Bi	1,1

Электропроводность (Hg=1)

Ag	59,0	Na	20,8	K	13,6	Pt	9,7	Be	5,2	V	3,7	Ba	1,9
Au	56,9	Ir	20,6	Cd	12,6	Pd	8,7	Cr	5,1	Hf	3,2	Ga	1,7
Au	39,6	Mo	20,0	Ru	12,4	Sn	8,3	Cs	4,8	U	2,6	La	1,6
Al	36,1	W	17,5	Li	11,2	Rb	7,7	Nb	4,8	Sb	2,5	Ce	1,2
Ca	21,9	Zn	16,0	In	10,6	Tl	6,3	Pb	4,6	Zr	2,3	Bi	0,8
Rh	21,9	Co	15,3	Os	10,1	Ta	6,2	Re	4,5	Tl	2,2	Ge	0,001
Mg	21,8	Ni	13,9	Fe	9,8	Th	5,3	Sr	4,2				

Одним из важнейших для практики свойств металлов является их электропроводность. Как видно уже из приведенных выше данных, у отдельных металлов она очень различна по абсолютной величине. Однако общим для всех них является более или менее быстрое уменьшение электропроводности с повышением температуры.

23) Весьма интересно поведение некоторых металлов при очень низких температурах — вблизи абсолютного нуля. Последовательно увеличиваясь по мере понижения температуры, электропроводность их затем более или менее внезапно становится практически бесконечной, т. е. переходит в сверхпроводимость. Каждому отдельному

случаю отвечает определенная температура такого перехода (рис. XV-14). Некоторые металлы (Au, Cu и др.) не обнаруживают сверхпроводимости, но существование последней установлено для ряда сплавов и соединений типа карбидов, нитридов и т. п. Например, у Nb и Sn сверхпроводимость возникает соответственно при 9 и 4 °K, тогда как у Nb_3Sn — уже при 18 °K.

24) При теоретической трактовке сверхпроводимости основная роль отводится происходящему под влиянием силовых полей кристаллической решетки попарному объединению свободных электронов (за счет их обмена фононами). Нарушение устойчивости таких электронных пар (нагреванием, электрическим током, магнитным полем) ведет к снятию сверхпроводимости.

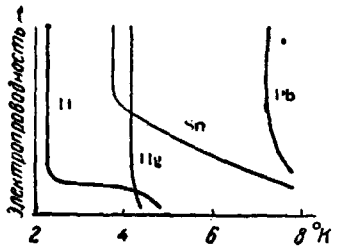


Рис. XV-14. Изменение электропроводности вблизи абсолютного нуля.

25) Очень перспективно использование сверхпроводимости для создания мощных электромагнитов. Пригодные для этого вещества должны сохранять сверхпроводимость при возможно высокой плотности тока и возможно сильных магнитных полях. На рис. XV-15 показана схема установки, применяемой для оценки таких качеств сверхпроводников: как только плотность тока или магнитное поле достигает критической величины, утеря сверхпроводимости находящимся в жидком гелии образцом обнаруживается по отклонению стрелки вольтметра. В частности, было установлено, что при плотности тока 100 тыс. *а/см²* и магнитном поле в 88 тыс. *гс* сверхпроводимость Nb_3Sn еще не теряется.

При помощи этого интерметаллида уже были созданы электромагниты (рис. XV-16) с силой поля в 70 тыс. *гс*. Из-за чрезвычайной хрупкости Nb_3Sn для

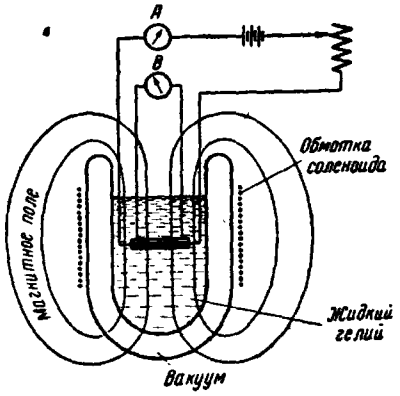


Рис. XV-15. Схема установки для исследования сверхпроводников.

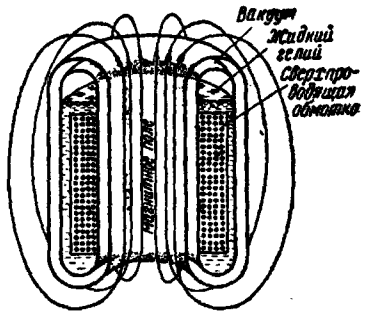


Рис. XV-16. Схема электромагнита с соленоидом из сверхпроводника.

изготовления из него проволоки пришлось прибегнуть к специальной технологии: вытягиванию (с последующим отжигом при 1000 °C) подвергалась трубка из монельметалла, внутри которой находилась трубка из ниобия, плотно набитая порошком Nb_3Sn. Ожидается, что таким путем могут быть созданы поля порядка 200 тыс. *гс* (а с помощью V_3Ga, сохраняющего сверхпроводимость до 14 °K, — даже порядка 400 тыс. *гс*). Для дальнейшего развития данного направления весьма важно изыскание веществ, сохраняющих сверхпроводимость до возможно более высоких температур: переход от жидкого гелия к жидкому водороду и тем более к жидкому азоту резко упростил бы техническое оформление и улучшил экономику процесса. Первый из этих рубежей уже почти преодолен: интерметаллическое соединение состава $GeAl_3Nb_{12}$ становится сверхпроводником около 21 °K, т. е. при температуре кипения водорода под обычным давлением. Существует предположение, что сверхпроводником при температурах, близких

к обычной, может быть металлический водород (доп. 17). По сверхпроводимости имеется монография *.

26) При пользовании теплотами образования соединений для получения тех или иных выводов относительно свойств элементов необходимо помнить, что сами эти теплоты являются величинами весьма сложными. Например, теплота образования NaCl (98 *ккал/моль*), по существу, слагается из тепловых эффектов следующих процессов (ср. VII § 2 доп. 7): 1) атомизация металлического натрия (—26 *ккал*), 2) отщепление электронов от атомов Na (—118 *ккал*), 3) диссоциация молекул хлора на отдельные атомы (—29 *ккал*), 4) присоединение электронов к атомам хлора (+85 *ккал*), 5) стяжение ионов Na^+ и Cl^- с образованием кристалла NaCl (+186 *ккал*). Как видно из

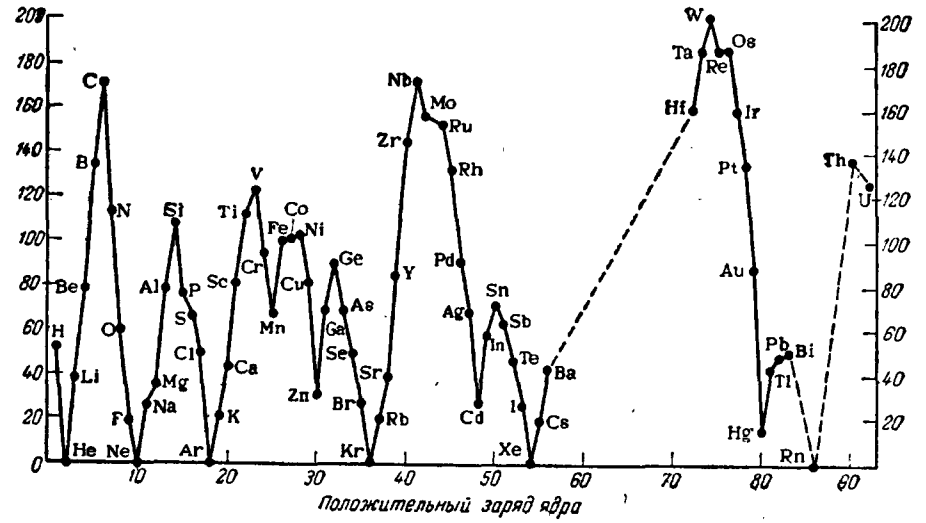


Рис. XV-17. Теплоты атомизации элементов (*ккал/г-атом*).

этих данных, первые три процесса идут с поглощением энергии, а последние два — с ее выделением. Наблюдаемая на опыте теплота образования NaCl является алгебраической суммой всех этих отдельных эффектов и поэтому может отражать ход изменения химических свойств по тому или иному ряду элементов лишь в весьма грубой форме. С этим же связаны часто наблюдаемые при сопоставлениях теплот образования «неправильности».

27) Из приведенных выше тепловых эффектов отдельных процессов видно, что с образованием в газовой фазе только ионов Na^+ и Cl^- реакция вообще не должна идти. Однако в действительности процесс на этом не останавливается, а происходит электростатическое стяжение образовавшихся ионов (III § 7 доп. 1), энергия которого при $d(NaCl) = 2{,}36$ Å равна 141 *ккал/моль* и с избытком перекрывает ее дефицит по другим процессам. Возможность взаимодействия зависит, таким образом, не столько от химической природы вступающих в реакцию нейтральных атомов, сколько от характера образующихся ионов. Это обстоятельство весьма важно, так как оно определяет выбор аналогов при сопоставлениях элементов по свойствам, связанным с ионизацией атомов.

28) В ряде случаев, например для нахождения энергий связей (X § 2 доп. 9), важно знать теплоты образований соединений не из простых веществ (что обычно указывается в литературе), а из атомов соответствующих элементов. Как видно из рис. XV-17, необходимые для таких расчетов теплоты атомизации элементов

* Линтон Э. Сверхпроводимость. Изд. 2-е. Пер. с англ., под ред. Л. П. Горькова. М., «Мир», 1971, 262 с.

по мере роста атомного номера изменяются периодически с естественными минимумами на инертных газах.

29) Частным случаем отмеченной в основном тексте закономерности является сходство Be^{2+} (0,34 Å) и Al^{3+} (0,57 Å), а также B^{3+} (0,20 Å) и Si^{4+} (0,39 Å). Однако здесь играет роль уже не только раднус, но и различие в структуре внешней электронной оболочки. Последнее видно из того, что Li^+ (0,78 Å) в некоторых отношениях похож на Mg^{2+} (0,78 Å), несмотря на одинаковые эффективные радиусы обоих ионов. Такое сходство обусловлено, по-видимому, усилением поляризующего действия при переходе от 8-электронной к гелиевой внешней оболочке, вследствие чего Li^+ до некоторой степени и «догоняет» Mg^{2+}. В связи с этим же стоит, вероятно, резкий скачок свойств, наблюдаемый при переходе от элементов третьего к соответствующим элементам второго периода.

30) Влияние структуры второй снаружи электронной оболочки проявляется на свойствах элементов тем более резко, чем меньше электронов во внешней. Оно весьма сильно при наличии во внешней оболочке только одного электрона (атомы Cu и ее аналогов), отчетливо сказывается при наличии двух и быстро ослабевает по мере дальнейшего увеличения их числа.

Изложенное относится к сопоставлению свойств атомов или ионов при данных эффективных радиусах. Сами эти радиусы зависят от структуры не только внешних, но и всех внутренних электронных оболочек. Действительно, переход той или иной из них по ряду структур 8 → 18 → 32 должен сопровождаться последовательным усилением действия положительного поля ядра на внешние части атома или иона, что (при неизменном общем числе электронных слоев) неизбежно ведет к уменьшению его радиуса. Например, в результате происходящей у элементов семейства лантанидов достройки внутреннего слоя от 18 до 32 электронов радиусы их ионов $Э^{3+}$ последовательно уменьшаются от 1,22 Å у La^{3+} (2, 8, 18, 18, 8) до 0,99 Å у Lu^{3+} (2, 8, 18, 32, 8).

Происходящее при переходе по семейству лантанидов уменьшение радиусов («лантанидное сжатие») распространяется не только на ионы, но и на нейтральные атомы (у которых достраивающаяся оболочка является уже третьей снаружи). Оно весьма сильно сказывается также и на следующих за лантанидами элементах 6 периода (Hf, Ta и т. д.), обусловливая уменьшение радиусов их атомов и ионов. Важным следствием этого является резкое приближение по свойствам элементов 4—10 рядов 6 периода к их аналогам в 5 периоде. Так, Hf по всем химическим свойствам очень похож на Zr. Этим же обусловлено большое сходство Nb и Ta, Mo и W, Tc и Re, а также платиновых металлов 5 и 6 периодов.

31) Только что рассмотренными эффектами обусловлено, в частности, существование т. н. вторичной периодичности. Сущность ее заключается в «зигзагообразном» изменении некоторых свойств однотипных соединений при переходе элементов сверху вниз по группам периодической системы. Наблюдается «вторичная периодичность» сравнительно редко, наиболее отчетливо она проявляется при характеристичных валентностях сопоставляемых элементов и в тех случаях, когда к членам малых периодов присоединяют для совместного рассмотрения элементы правых подгрупп. Хорошим примером четкого ее проявления могут служить данные рис. XII-74.

Существование первого излома в ходе рассматриваемого свойства — от Mg к Zn — обусловлено изменением структуры внешней электронной оболочки от 8 к 18 электронам, т. е., по сути дела, утратой сопоставимости элементов третьего периода и правой подгруппы четвертого при их характеристичных валентностях (VI § 4). Второй излом — от Cd к Hg — обусловлен типичным для элементов конца шестого периода ростом силового поля атомного остова, обязаяным своим происхождением лантанидному сжатию. Из изложенного следует, что наблюдаемая при определеяных условиях сопоставления «вторичная периодичность» не является закономерностью, имеющей самостоятельный физический смысл.

32) Для некоторых свойств ионов (например, цветности) особое значение имеет, по-видимому, наличие незаконченной электронной оболочки, независимо от того, является ли она внешней или внутренней. В частности, окрашенные ионы дают

лишь некоторые элементы больших периодов, расположенные в рядах 3—11, для которых как раз и характерно наличие незаконченных электронных оболочек.

33) Как уже отмечалось ранее (III § 5 доп. 13), полярность валентных связей может быть приближенно рассчитана исходя из значений *электросродства* (E) соответствующих атомов. Для нахождения самих этих значений предлагается приводимый ниже общий метод.

Существует несколько шкал электросродства («электроотрицательности» — ср. IV § 1 доп. 16), построенных на основе различных соображений и более или менее широких по охвату материала, но ориентированных, как правило, на о д н о — наиболее обычное — валентное состояние того или иного элемента *. Ни одну из этих шкал

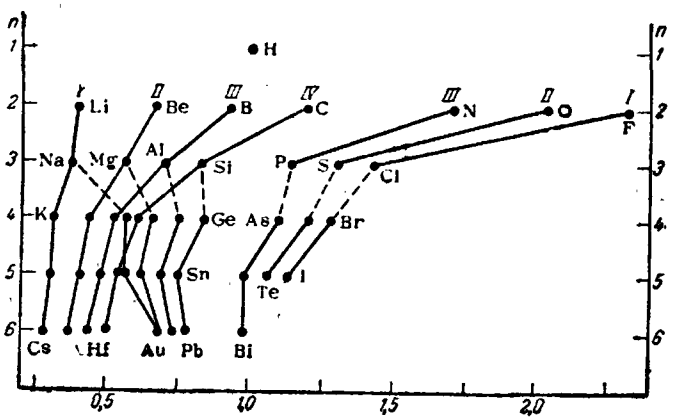


Рис. XV-18. Электросродство химических элементов.

нельзя считать ни надежно теоретически обоснованной, ни имеющей под собой бесспорную экспериментальную базу, но само их появление обусловлено назревшей потребностью к переводу химических соображений на язык чисел. Предлагаемый метод числовой оценки электросродства страдает такими же недостатками, но лучше других тем, что исходит из ф у н д а м е н т а л ь н ы х атомных параметров и на основе е д и н о о б р а з н о г о подхода охватывает в с е в а л е н т н ы е с о с т о я н и я атомов. Получаемые результаты имеют правильную размерность (энергии), хорошо согласуются друг с другом и по относительным числовым значениям в сопоставимых случаях обычно близки к данным предлагавшихся ранее шкал (Полинга и др.).

При постановке вопроса об электросродстве за основу принимается не атом в целом, а *атомный остов* — ядро совместно со всеми окружающими его законченными электронными слоями, т. е. содержащими 2 (при $n = 2$), 8 или 18 электронов. Так как при молекулярных превращениях атомные остовы изменений практически не претерпевают, исходную энергетическую характеристику атомов целесообразно относить именно к таким остовам.

Эта исходная величина — *константа электросродства* (N) — должна с о п о с т а в и м о характеризовать силовые поля различных остовов, к а к т а к о в ы х. Она дается значениями энергий образования соответствующих в о д о р о д о п о д о б н ы х атомов, т. е. энергией присоединения к данному остову с главным квантовым числом n первого s-электрона в квантовый слой $n + 1$. Для водорода константа электросродства равна 13,595 *эв*, т. е. одному ридбергу (Ry). Пересчитанные из имеющихся спектральных данных значения N других элементов в ридбергах приводятся ниже (ср. XI § 5

* Б а ц а н о в С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1962. 196 с.

С ы р к и н Я. К., Успехи химии, 1962, № 4, 397.

Б а ц а н о в С. С., Успехи химии, 1968, № 5, 778.

доп. 4 и рис. XIII-78). Цифры для I, Fe и Xe, как полученные экстраполяцией, взяты в скобки. Константа электросродства является фундаментальным атомным параметром.

Константы электросродства (*Ry*/*моль*)

Li	Be	B	C	N	O	F
0,40	1,34	2,79	4,74	7,20	10,16	13,62
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,38	1,11	2,09	3,32	4,78	6,47	8,41

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn		Fe
0,32	0,87	1,59	2,45	3,45	4,59	5,86		(7,28)
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
	0,57	1,32	2,26	3,36	4,60	6,01	7,58	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo			
0,31	0,81	1,44	2,18	2,96	3,91			
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	0,56	1,24	2,06	3,00	4,12	5,30	(6,64)	(8,12)
Cs	Ba	La						
0,29	0,74	1,29						
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
	0,68	1,38	2,19	3,11	4,12			

Значение электросродства (E_X) того или иного атома X зависит не только от N_X, но и от характера окружения его остова в рассматриваемой молекуле. Если обозначить соответственно через σ, π и e число имеющихся при остове σ-связей, π-связей и свободных электронов, то E_X находится по *уравнению электросродства*, которое может быть выражено в следующей простейшей форме:

$$E_X = \frac{N_X}{\sigma + \pi + e}\left(\frac{\pi + e + 2}{2}\right)^{\frac{1}{e+2}}$$

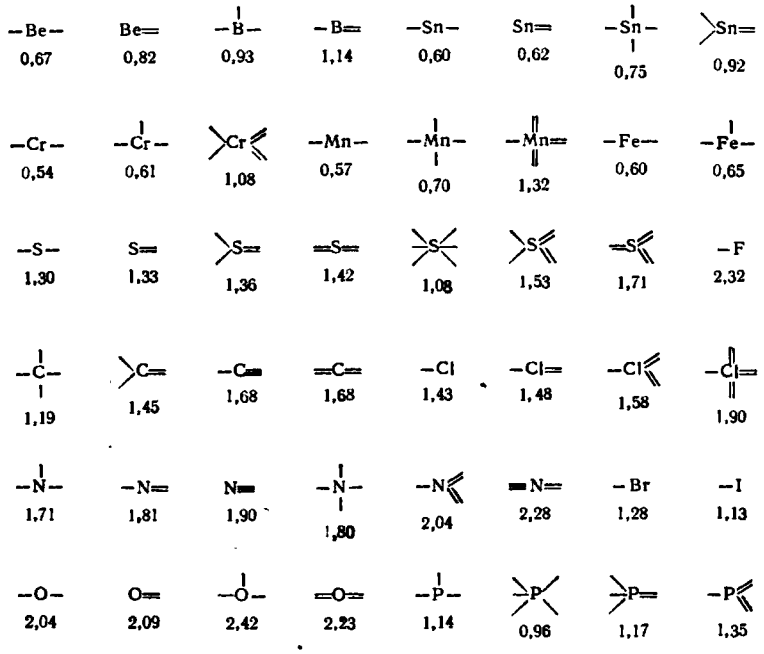
При подсчете e каждый свободный s- или p-электрон валентного слоя считается за единицу, а d-электрон — за 2. Подобным же образом удвоенное значение — не 2, а 4 — приписывается свободным электронам s^2-слоя при остовах металлов (в Tl^I, Sn^{II} и др.). Необходимость удвоения (в первом приближении) обусловлена, по-видимому, повышенным экранирующим действием таких электронов.

Следует отметить рациональный вид уравнения электросродства и отсутствие в нем эмпирических коэффициентов. «Простоту и изящество математической схемы, подсказанной нам природой, я считаю весьма убедительным доводом, свидетельствующим о ее правильности» (Гейзенберг).

Рис. XV-18 наглядно отображает ход изменения электросродства по периодической системе при наиболее типичных валентных состояниях соответствующих элементов. Некоторые числовые значения E_X для представителей первых четырех групп сопоставлены ниже:

—Li	—Na	—K	—Rb	—Cs	—Cu	—Ag	—Au
0,40	0,38	0,32	0,31	0,29	0,57	0,58	0,68
—Be—	—Mg—	—Ca—	—Sr—	—Ba—	—Zn—	—Cd—	—Hg—
0,67	0,56	0,44	0,41	0,37	0,66	0,62	0,69
—B—	—Al—	—Sc—	—Y—	—La—	—Ga—	—In—	—Tl—
0,93	0,70	0,53	0,48	0,43	0,75	0,69	0,73
—C—	—Si—	—Ti—	—Zr—	—Hf—	—Ge—	—Sn—	—Pb—
1,19	0,83	0,61	0,55	(0,5)	0,84	0,75	0,78

Представление о том, как влияет тип окружения остова на значение электросродства, дает следующее примерное сопоставление значений E_X:



Рассчитываемые по приведенному выше уравнению значения электросродства могут быть использованы и как абсолютные (*Ry/моль*), и как относительные ($E_H = 1$). Они непосредственно применимы при условии одинаковости всех атомов, связанных с данным остовом. Более строгий подход требовал бы учета и природы таких атомов. Однако вносимые этим поправки были бы, вероятно, невелики.

Несравненно важнее другое обстоятельство: при неодинаковости окружающих атомов электросродство остова перераспределяется между ними (физически это может быть интерпретировано как некоторое — очень малое — смещение остова в ту или иную сторону). Если данный атом X координирован n другими атомами (l), то переход от статического электросродства (E_X) к его динамическим значениям (E_{X_i}, т. е. E_{XY}, E_{XZ} и т. д.) происходит по одному из следующих типов распределения:

прямое

$$E_{XY} = E_X\left(\frac{E_{YX}n}{E_{YX} + E_{ZX} + \ldots}\right)^a$$

или обратное

$$E_{XY} = E_X\left(\frac{E_{YX} + E_{ZX} + \ldots}{E_{YX}n}\right)^a$$

По существу оба они отображают одно и то же: тенденцию положительно заряженного атомного остова X к захвату возможно большей доли внутримолекулярного электронного облака. Если это может быть достигнуто за счет более слабого соседа, то распределение будет обратным, если за счет более сильного (но обладающего повышенной электронной плотностью), то прямым. Наиболее обоснованно такой расчет перераспределения был осуществлен применительно к простейшему случаю — предельным углеводородам: оказалось, что для их атомов углерода характерно обратное распределение со значением показателя подвижности $\alpha = 2/3$ (см. Приложение 2).

34) В отличие от уравнения электросродства, которое имеет характер постулата, *уравнение полярности* (III § 5 доп. 13) выводится. Если E_A и E_B — значения электросродства атомов, образующих связь A—B, а v — число электронов, участвующих

в образовании этой связи, то приходящаяся на долю каждого из рассматриваемых атомов часть общего валентного электронного облака определяется соотношениями:

$$\frac{vE_A}{E_A+E_B} \quad \text{и} \quad \frac{vE_A}{E_B+E_A}$$

При строгой неполярности связи A—B каждый из атомов располагал бы половиной общего электронного облака. Отклонением от этой величины ($v/2$) и определяется полярность связи. Обозначая индексами при p направление, в котором смещается электронное облако (от первого ко второму), будем иметь

$$p_{AB}=\frac{v}{2}-\frac{vE_A}{E_A+E_B} \quad \text{и} \quad p_{BA}=\frac{v}{2}-\frac{vE_B}{E_B+E_A}$$

После небольшого преобразования получаем

$$p_{AB}=\frac{v(E_B-E_A)}{2(E_B+E_A)} \quad \text{и} \quad p_{BA}=\frac{v(E_A-E_B)}{2(E_A+E_B)}$$

Но $v/2$ представляет собой не что иное, как порядок (ρ) данной связи. Поэтому окончательно имеем

$$p_{AB}=\rho\frac{E_B-E_A}{E_B+E_A} \quad \text{и} \quad p_{BA}=\rho\frac{E_A-E_B}{E_A+E_B}$$

Донорно-акцепторная связь сводится к нормальной валентной, если допустить предварительную передачу одного электрона донором (D) акцептору (A). В соответствии с этим уравнение полярности донорно-акцепторной связи имеет вид:

$$p_{DA}=\rho\frac{E_A-E_D}{E_A+E_D}+1 \quad \text{и} \quad p_{AD}=\rho\frac{E_D-E_A}{E_D+E_A}-1$$

Исходя из полярностей связей можно рассчитать формальные эффективные заряды атомов в молекулах (III § 6 доп. 4). При дальнейшем рассмотрении материала настоящего раздела это будет частично использовано. Само собой разумеется, что получаемые таким путем величины не могут считаться бесспорными, однако они не более ненадежны, чем аналогичные результаты полуэмпирических квантовохимических расчетов (XIII § 3 доп. 3), и, несомненно, гораздо ближе к истине, чем задаваемые степенями окисления соответствующих атомов.

§ 2. Водородные соединения. Валентность химических элементов по водороду не превышает четырех и по группам периодической системы изменяется весьма закономерно:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Валентность по водороду . .	1	2	3	4	3	2	1
Пример соединения	LiH	CaH_2	LaH_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH

Однако взаимодействие с водородом (образование соединений или растворение) характерно не для всех элементов.[1]

По своему общему характеру водородные производные (*гидриды*) могут быть ориентировочно разбиты на пять больших групп, каждая из которых отвечает определенному расположению элементов в периодической системе (стр. 4). Это распределение гидридов показывает приводимая ниже сводка:

Гидриды	Характерны для	
	членов рядов аналогов	других элементов
I. Солеобразные . . .	1—2	Li, Na
II. Переходные	3—5	лантанидов, актинидов
III Металлообразные .	6—10	(Cu)
IV. Полимерные	11—13	Be, Mg. B, Al
V. Летучие	14—17	C, Si, N, P, O, S, F, Cl, B

Хотя каждая группа гидридов характеризуется довольно четко выраженнымн особенностями, границы между ними не всегда резки. Напрнмер, медь может быть отнесена и к IV, и к III группе, а бор — и к IV, и к V группе гидридов.

Солеобразные гидриды Li—Cs и Ca—Ba представляют собой бесцветные кристаллические вещества, по составу отвечающие соответственно формулам ЭН и $ЭH_2$ и образующиеся из элементов с довольно значительным выделением тепла:

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	CaH_2	SrH_2	BaH_2
Теплота образования на связь, *ккал*	21,7	13,5	13,8	13,0	13,5	22,3	21,5	22,7

Водород они содержат в виде отрицательного иона H^-, по размерам близкого к ионам галоидов, но гораздо легче поляризуемого, что видно из сопоставления величин эффективных радиусов и относительных деформируемостей (фтор принят за единицу):

	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Раднус, Å	1,54	1,33	1,81	1,96	2,20
Деформируемость	14,7	1	3,7	5,1	7,6

По физическим свойствам солеобразные гндриды похожи на соответствующие галоидные соли. Однако они чрезвычайно химически активны, что обусловлено сравнительно малым сродством водорода к электрону (19 *ккал/моль*). Наибольшее значение для химической характеристики солеобразных гидридов имеет их энергично протекающее взаимодействие с водой, сопровождающееся выделением водорода, например, по схемам

$$LiH + H_2O = H_2\uparrow + LiOH \text{ и } CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

или в ионах: H^- (из гидрида) $+ H^+$ (из воды) $= H_2$.[2,3]

Непосредственно примыкающие к щелочноземельным металлам элементы 3—5 рядов аналогов (а также лантаниды и актиниды) поглощают значительные количества водорода, которые прн переходе по рядам аналогов слева направо обычно уменьшаются (по расчету на грамм-атомы). Предельным типом гндрида для большинства элементов 5 и 4 рядов аналогов (и некоторых лантанидов) является $ЭH_2$, для элементов 3 ряда аналогов, большинства лантанидов и актиидов — $ЭH_3$, а для Th и Np — даже $ЭH_4$. Характерным для элементов 3—5 рядов аналогов является у м е н ь ш е н и е поглощаемого ими количества водорода при повышении температуры, как это видно, например, из данных для тантала (в грамм-атомах H на грамм-атом металла):

Температура, °C . . .	170	263	530	730	1030	1330
Содержание водорода	0,76	0,59	0,19	0,06	0,02	0,01

Состояние водорода в рассматриваемых *переходных* гидридах отвечает равновесию по схеме $Э^+ + H^- \rightleftarrows Э + H$. Поэтому между ними и солеобразными гидридами принципиально возможно наличие постепенного перехода. Хорошим примером соединения такого переходного типа является гидрид лангана. Металлический лантан уже на холоду поглощает водород с довольно большим выделением тепла (около 20 *ккал/г-экв*), причем образующийся в конечном счете продукт по составу отвечает формуле LaH_3. Оба эти обстоятельства сближают La со щелочноземельными металлами. Однако, в отличие от их водородных соединений, гидрид лантана представляет собой не бесцветные кристаллы, а черный порошок, причем содержание в нем водорода зависит от давления и начинает уменьшаться уже при слабом нагревании. Оба эти обстоятельства указывают на то, что поглощенный водород частично находится не в химически связанном, а в растворенном состоянии. Тем самым намечается переход от рассматриваемых производных к группе *металлообразных* гидридов.

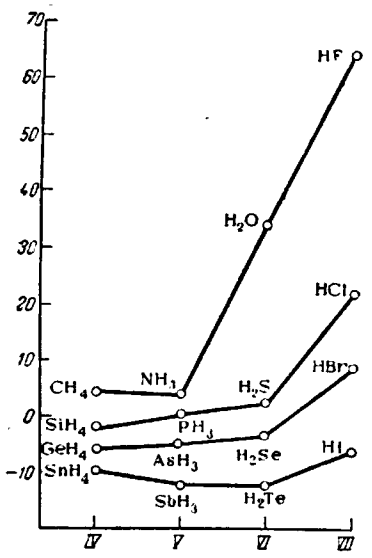


Рис. XV-19. Теплоты образования летучих гидридов (*ккал/г-связь*).

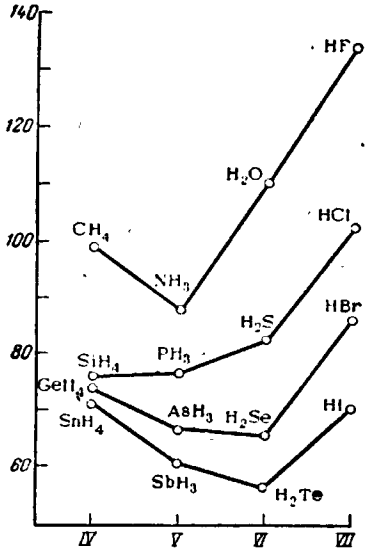


Рис. XV-20. Энергии связей в летучих гидридах (*ккал/г-связь*).

Для растворов водорода в металлах 6—10 рядов аналогов (и Cu) образование ионов H^- уже менее характерно. Напротив, здесь возможна частичная ионизация в соответствии с равновесием: $H \rightleftarrows H^+ + e$. Поглощение водорода элементами этой группы, как правило, не ведет к образованию определенных соединений, но иногда сопровождается увеличением объема металла (при сохранении характерного для него внешнего вида). В отличие от элементов 3—5 рядов аналогов повышение температуры обычно способствует в данном случае увеличению растворимости водорода. Примером могут служить данные для меди:

Температура, °C	400	620	930	1033	1123	1225	1327	1550
Растворимость, $см^3$/100 г . . .	0,07	0,33	1,20	1,76	6,75	8,67	10,6	13,8

Важным исключением является палладий (рис. XIV-46).[4—20]

Элементы 11—13 рядов аналогов (а также Be, Mg, B и Al) почти не растворяют водород (за исключением Cu) и с ним химически не взаимо-

действуют. Гидриды большинства рассматриваемых элементов были получены различными косвенными путями. Они представляют собой малоустойчивые при обычных условиях аморфные твердые вещества, что и указывает на их *полимерный* характер.

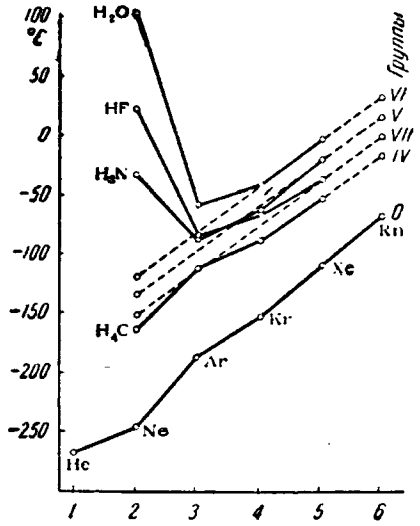


Рис. XV-21. Температуры кипения летучих гидридов.

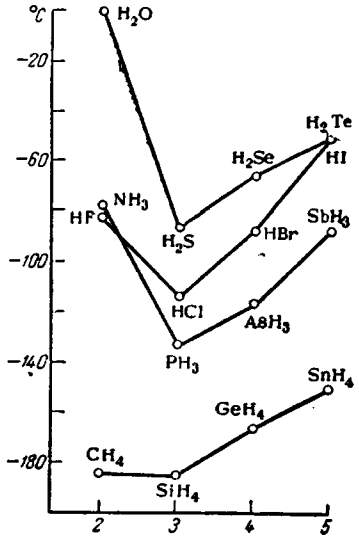


Рис. XV-22. Температуры плавления летучих гидридов.

Несколько особняком стоят гидриды бора (B_2H_6 и др.), многие из которых при обычных условиях газообразны или жидки, что позволяет относить их и к группе летучих гидридов.

Подобно металлам 11—13 рядов аналогов, образующие *летучие* гидриды элементы 14—17 рядов и их аналоги из малых периодов в твердом состоянии практически не растворяют водород, а иногда непосредственно с ним и не соединяются. Однако, будучи получены тем или иным путем, гидриды этих элементов более или менее устойчивы.[21—23]

При переходе по группам периодической системы сверху вниз устойчивость летучих гидридов уменьшается. Особенно мала она в 6 периоде, из-за чего гидриды Pb, Po и At вообще не получены.

Образование некоторых летучих гидридов из элементов связано с поглощением энергии (рис. XV-19). Характерные для этих гидридов энергии связей сопоставлены на рис. XV-20. Как правило, они меньше, чем у связи H—H (104 *ккал/моль*).

Температуры кипения летучих гидридов показывают в 3—5 периодах приблизительно такой же ход изменения, как у соответствующих инертных газов (рис. XV-21). Основываясь на этой аналогии, можно вычислить вероятные значения неизвестных пока из опыта температур кипения летучих гидридов 6 периода (см. пунктирные линии на рис. XV-21), причем получаются следующие величины (°C):

PbH_4	BiH_3	PoH_2	AtH
−13	+22	+37	+4

Резкие отклонения вверх температур кипения H_2O, HF и NH_3 (а отчасти также H_2S и HCl) обусловлены ассоциацией их молекул. Как следует из данных рис. XV-21, значения температур кипения рассматриваемых веществ должны были бы при отсутствии ассоциации лежать

соответственно около —120, —150 и —135 °С (—80 и —112 °С). Рис. XV-22 показывает, что межмолекулярное взаимодействие гидридов 2 периода сказывается в повышении и их температур плавления.[24–30]

Ядерные расстояния в летучих гидридах изменяются довольно закономерно (рис. XV-23). Полярность их молекул уменьшается при переходе в IV—VII группах справа налево и сверху вниз (рис. XV-24).

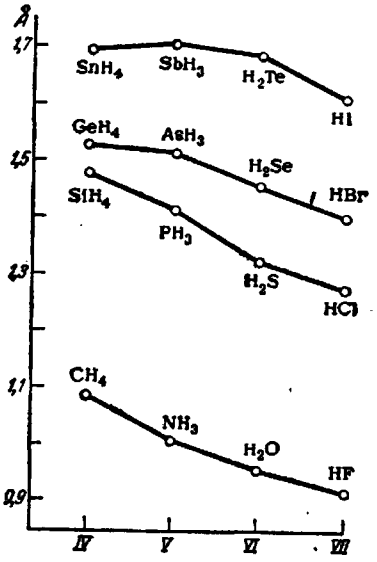


Рис. XV-23. Расстояния Э—Н в летучих гидридах.

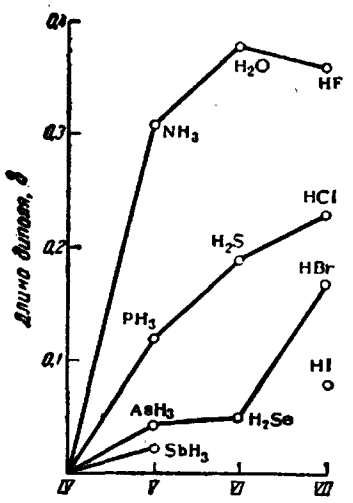


Рис. XV-24. Полярность молекул летучих гидридов.

Умеиьшение полярности летучих гидридов сопровождается ослаблением их склонности к ассоциации и увеличением эффективных радиусов в кристаллической решетке. Например, для HCl, H_2S и PH_3 значения этих радиусов равны соответственно 1,92, 2,05 и 2,23 Å.[31, 32]

По своему отношению к воде летучие гидрнды могут быть подразделены на следующие типы:

Группы периодической системы	Элементы	Характер взаимодействия с водой	Пример реакции
III, IV	B, Si	разложение с выделением H_2	$SiH_4 + 4H_2O = 4H_2\uparrow + Si(OH)_4$
IV, V	C, Ge, Sn P, As, Sb	не реагируют	—
V	N	присоединение ионов H^+	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH'$
VI	O, S, Se, Te	слабая кислотная диссоциация	$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS'$
VIII	F, Cl, Br, I	сильная кислотная диссоциации	$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl'$

Приведенные даиные показывают, что отношение летучего гидрида к воде закономерно зависит от положения образующего его элемента в периодической системе.[33–70]

Дополнения

1) Проводимое в настоящем параграфе рассмотрение водородных соединений имеет обобщающий характер и не касается многих индивидуальных особенностей отдельных гидридов (которые отмечались при соответствующих элементах). По гидридам имеются специальные монографии *.

2) Если определять эффективный радиус H^- вычитанием радиусов катионов из ядерных расстояний в кристаллах гидридов щелочных металлов (XIII § 1 доп. 96), то получаются следующие результаты (в Å):

	CsH	RbH	KH	NaH	LiH
d	3,19	3,02	2,85	2,44	2,04
$r_{Э^+}$	1,65	1,49	1,33	0,98	0,78
r_{H^-}	1,54	1,53	1,52	1,46	1,26

Последовательное уменьшение эффективного радиуса H^- по мере уменьшения радиуса $Э^+$ обусловлено возрастающей деформацией аниона катионом.

Изучение распределения электронной плотности в кристалле LiH показало, что эффективные заряды лития и водорода могут быть оценены соответственно как $+0{,}52$ и $-0{,}52$. Расчет молекулы LiH по электросродству дает $\pm 0{,}43$.

3) При нагревании все солеобразные гидриды (кроме LiH, плавящегося при 668 °C без разложения) начинают разлагаться на металл и водород еще до достижения точек плавления. Для производных Na—Cs начало заметного распада лежит при 300—350 °C, для гидридов щелочноземельных металлов — около 600 °C. Термическая диссоциация последних сопровождается образованием растворов водорода в выделяющемся металле, что сближает их с гидридами переходного типа.

4) Изложенное в основном тексте относится к непосредственному взаимодействию водорода с металлами $6 \div 10$ рядов аналогов. Вместе с тем различными косвенными методами были получены кристаллосольват WH_6 (VIII § 5 доп. 20) и комплексы рассматриваемых элементов, содержащие H^- во внутренней сфере. Наиболее характерными из них являются производные аниона ReH_9^{2-} (VII § 6 доп. 60).

5) Довольно близко к продуктам взаимодействия водорода с металлами 6—10 рядов аналогов стоят *интерметаллические* соединения («интерметаллиды»), обнаруживаемые в сплавах при помощи термического анализа (XI § 3). Состав их большей частью не находится в заметной связи с обычной валентностью элементов, как это видно, например, из приводимого ниже сопоставления некоторых простейших формул типа AB_x: $SbSn_n$, $NiBi_2$, $PbPd_3$, $LaAl_4$, $ThMg_5$, $RbHg_6$, KCd_7, $AuZn_8$, KHg_9, $CaZn_{10}$, KCd_{11}, $NaZn_{12}$, $MgBe_{13}$. Для одной и той же пары элементов чаще всего наблюдается образование не какого-либо одного, а нескольких интерметаллидов. Например, Na дает с Sn и Hg следующие ряды:

$$NaSn_6 \quad NaSn_4 \quad NaSn_3 \quad NaSn_2 \quad NaSn \quad Na_4Sn_3 \quad Na_2Sn \quad Na_3Sn \quad Na_4Sn$$
$$NaHg_4 \quad NaHg_2 \quad Na_7Hg_8 \quad NaHg \quad Na_3Hg_2 \quad Na_5Hg_2 \quad Na_2Hg$$

Из первого ряда только два соединения (Na_2Sn и Na_4Sn) отвечают обычным валентностям элементов, а во втором таких нет ни одного. В этом отношении (а отчасти и по свойствам) интерметаллические соединения похожи на некоторые металлические

* Херд Д. Введение в химию гидридов. Пер. с англ., под ред. А. Ф. Жигача. М., Издатинлит, 1955. 238 с.

Михеева В. И. Гидриды переходных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960. 211 с.

Маккей К. Водородные соединения металлов. Пер. с англ., под ред. В. И. Михеевой. М., «Мир», 1968. 244 с.

Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. М., «Химия», 1969, 676 с.

производные C, Si, B, As и других элементов со сравнительно слабо выраженным металлоидным характером. По интерметаллическим соединениям имеются обзорные статьи * и специальная монография **.

6) Многие интерметаллические соединения образуются из элементов со значительным выделением тепла:

$$K + 2Hg = KHg_2 + 20\ ккал \qquad Au + 3Zn = AuZn_3 + 4\ ккал$$
$$Na + 2Hg = NaHg_2 + 18\ ккал \qquad Au + Zn = AuZn + 11\ ккал$$
$$Na + 2Cd = NaCd_2 + 31\ ккал \qquad 2Au + Zn = Au_2Zn + 24\ ккал$$

Интересное наблюдение было сделано на системе Ag—Sn (при 975 °C): оказалось, что до 65 ат.% Sn теплота смешения обоих металлов отрицательна, а для более высоких концентраций олова — положительна.

7) Образование интерметаллического соединения может иногда явиться результатом той или иной химической реакции в растворе. Например, при взаимодействии $Zn(CN)_2$ с металлическим натрием в жидком аммиаке осаждается $NaZn_4$. Реакция идет по уравнению: $4Zn(CN)_2 + 10Na = 2NaZn_4 + 8NaCN$. Подобным же образом действие Pb на раствор натрия в жидком аммиаке ведет к образованию белого осадка Na_4Pb, при избытке Pb вновь растворяющегося (с зеленым окрашиванием жидкости) вследствие перехода в Na_4Pb_9. Строение группы Pb_9 отвечает тригональной призме, содержащей атомы свинца по углам и против прямоугольных плоскостей.

8) Кристаллические решетки отдельных интерметаллических соединений могут относиться к самым различным типам. Так, SbSn кристаллизуется по типу NaCl (рис. XII-12), InSb — по типу NiAs (рис. XIII-79), Mg_2Pb — по типу CaF_2 (рис. XII-37) и т. д. Многие интерметаллические соединения плавятся без разложения, т. е. оказываются достаточно устойчивыми не только в твердом, но и в жидком состоянии. При этом точки плавления соединений иногда очень сильно превышают точки плавления отдельных составляющих металлов. Например, Li плавится при 180 °C, а Bi — при 271 °C, тогда как LiBi плавится при 415 °C, а Li_3Bi — только при 1145 °C.

9) Образование интерметаллического соединения обычно сопровождается более или менее резким уменьшением электропроводности системы. Так, относительная (Hg = 1) электропроводность магния равна 22, олова — 8, а Mg_2Sn — лишь 0,1. В этом соединении (т. пл. 778 °C), по-видимому, сосуществуют ионная и металлическая связи. Еще более отчетливо выраженный ионный характер имеет очень хрупкое желтое соединение состава MgHg.

10) При пропускании постоянного тока сквозь жидкие сплавы двух металлов обладающий большей электропроводностью, как правило, перемещается к катоду, а меньшей — к аноду. У интерметаллических соединений электролитическое выделение элементов нередко идет строго по закону электролиза, т. е. как у обычных солей. Например, при электролизе растворенного в жидком аммиаке Na_4Pb_9 на катоде выделяются четыре атома натрия, а на аноде — девять атомов свинца.

11) Интересные наблюдения были сделаны при пропускании постоянного тока сквозь некоторые амальгамы. Так, в амальгамах Li и Bi литий всегда идет к катоду, висмут — к аноду. Иначе обстоит дело в случаях амальгам Na, K и Ba; при малых концентрациях растворенного металла (соответственно ниже 2; 2,5 и 2,7%) он накапливается у анода, а при более высоких — у катода. Судя по этим результатам, можно думать, что здесь имеет место скорее не обычный электролиз, а электрофорез образующихся в сплаве коллоидных частиц, причем изменение направления движения обусловлено их перезарядкой.

12) Какой-либо общей теории, объясняющей состав интерметаллических соединений и указывающей границы их образования, пока не существует. Замечено лишь, что довольно часто отношение суммы валентных электронов к числу атомов равно

---

* Корнилов И. И., Вульф Б. К., Успехи химии, 1959, № 9, 1086.
Корнилов И. И., Успехи химии, 1965, № 1, 103.

** Корнилов И. И. Металлиды и взаимодействия между ними. М., «Наука», 1964. 181 с.

21 : 12 = 1,75 (т. н. ε-фазы, например $CuZn_3$, Cu_3Sn, Ag_5Al_3), 21 : 13 = 1,62 (т. н. γ-фазы, например Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, Fe_5Zn_{21}) или 21 : 14 = 1,50 (т. н. β-фазы, например Cu_3Al, Cu_3Sn, CoAl), причем одинаково характеризующиеся одной из таких «электронных концентраций» интерметаллиды, как правило, кристаллизуются однотипно. Однако следует отметить, что приписываемая при этом металлам валентность не всегда совпадает с обычной для них (например, элементы триад в большинстве интерметаллидов считаются нульвалентными).

13) В больших периодах члены одного и того же ряда аналогов (например, Zn, Cd и Hg) обычно не дают соединений друг с другом. Для образования интерметаллида необходимо, таким образом, наличие большего расхождения свойств обоих элементов, чем то, которое имеет место в подобных рядах. Однако расхождение это может и не быть значительным. Например, Mg уже дает соединения и с кальцием ($CaMg_2$), и с цинком (Mg_7Zn_3, MgZn, Mg_2Zn_3, $MgZn_2$). Интересно, что щелочные металлы, совсем не соединяющиеся с медью (а с серебром дающие только $NaAg_2$), все образуют соединения с золотом.

14) С другой стороны, большую роль при образовании интерметаллических соединений играют, по-видимому, объемные соотношения. Это проявляется, в частности, на амальгамах щелочных металлов: при переходе по ряду Li—Cs наблюдается тенденция к увеличению n в формуле $ЭHg_n$ с одновременным смещением устойчивости соединений в том же направлении.

15) Некоторые интерметаллические соединения находят непосредственное практическое применение. Например, массу для металлических зубных пломб часто получают путем замешивания с ртутью порошка Ag_3Sn. Последующее тверденье пломбы обусловлено реакцией по схеме $Ag_3Sn + 4Hg = Ag_3Hg_4 + Sn$.

16) С образованием интерметаллических соединений связано иногда наблюдаемое изменение магнитных свойств сплавов. Например, немагнитный сплав Cu с 30% Mn при введении в него таких элементов, как Al, Sn, As, Sb или Bi, становится сильно ферромагнитным, хотя ни один из перечисленных металлов сам по себе не ферромагнитен. До довольно высокой температуры (178 °C) сохраняет ферромагнетизм интерметаллид Mn_4Sn.

17) Особый интерес представляет интерметаллид MnBi, так как введением его тончайшего порошка в пластмассы (под ориентирующим воздействием внешнего магнитного поля) могут быть созданы сильные постоянные магниты любой формы, легко поддающиеся последующей механической обработке и не проводящие электрический ток. Для получения MnBi очень чистые исходные металлы совместно растирают до тонкого порошка, затем выдерживают при температуре плавления висмута и вновь тщательно растирают (все эти операции проводят в атмосфере гелия).

18) Подобно тому как существуют элементы, вовсе не поглощающие водорода, известны металлы, почти не растворяющие друг друга в жидком состоянии. Сюда относятся, например, следующие пары:

Ag—Fe	Ag—Co	Cd—Al	Al—Tl	Fe—Pb
K—Al	Na—Al	K—Mg	Cr—Bi	Fe—Bi

Нередко расплавленные металлы смешиваются лишь частично. В подобных случаях более тугоплавкий металл обычно растворяет в себе больше легкоплавкого, чем обратно. Значительную роль играют, по-видимому, и объемные соотношения. Так, растворимость других металлов в железе обычно тем больше, чем меньше различие атомных радиусов Fe и растворяемого металла. Однако чаще всего имеет место полная смешиваемость металлов в жидком состоянии.

19) Широкий интервал образования твердых растворов (XI § 3 доп. 6) в системе из двух металлов наблюдается лишь при определенных условиях: металлы должны иметь однотипную кристаллическую структуру при различающихся менее чем на 15% радиусах атомов (XII § 2 доп. 45) и быть химически подобными друг другу. Даже частичное нарушение этих условий ведет к резкому сужению областей существования твердых растворов.

20) Для металлов, не образующих непрерывного ряда твердых растворов, был предложен следующий ряд по взаимной растворимости в твердом состоянии: Na, Zn, Cd, Ga, Bi, Ge, Sb, As, Hg, Sn, Si, Mg, Li, Ba, In, Tl, Pb, Al, Ca, Be, Mn, Cr, Re, W, Mo, Cu, V, Ta, Fe, Ru, Nb, Co, Ti, Hf, Ni, Os, Zr, Ir, Pt, Au, U, Rh, Ce, Pd, Ag, Th. Указывается, что: 1) левый металл обычно более растворим в правом, чем обратно, и 2) чем дальше друг от друга расположены два металла, тем прочнее образуемые ими интерметаллиды.

21) Образующиеся при последовательном присоединении водорода к легким элементам IV—VII групп гидридные радикалы и молекулы могут быть уложены в схему рис. XV-25 — так называемый закон смещения гидридов. Схема эта наглядно показывает, что, присоединяя водород, исходные атомы становятся как бы аналогами расположенных правее их. Например, молекулы FH, OH_2, NH_3 и CH_4 являются как бы аналогами Ne, радикалы OH, NH_2, CH_3 — галоидов и т. д. Эти черты сходства действительно проявляются в некоторых отношениях (главным образом связанных с числением значением валентности). Например, в структуре органических соединений радикалы OH, NH_2 и CH_3 отвечают одному атому галоида, радикалы NH и CH_2 — одному атому кислорода, радикал CH — одному атому азота. Иллюстрирующим закон смещения гидридов примером может служить сопоставление следующих соединений:

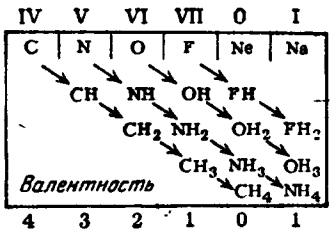


Рис. XV-25. Закон смещения гидридов.

$O{=}N{\equiv}N$ — Закись азота

$HN{=}N{\equiv}N$ — Азотистоводородная кислота

$H_2C{=}N{\equiv}N$ — Диазометан

22) Особый интерес представляют аналогичные катионам щелочных металлов комплексные ионы *аммония* (NH_4^+), *оксония* (OH_3^+) и *фторония* (FH_2^+). Устойчивость этих ионов по приведенному ряду быстро уменьшается: в то время как соли аммония весьма многочисленны, солей оксония известно уже значительно меньше, а производные фторония в индивидуальном состоянии вообще не выделены и способны, по-видимому, существовать лишь в жидком фтористом водороде (см., например, IX § 6 доп. 45). Имеется указание на то, что ион фторония частично образуется также при растворении HF в 100%-ной серной кислоте.

23) Расчет распределения электричества в ионах NH_4^+ и OH_3^+ по значениям электросродства (§ 1 доп. 34) приводит к следующим результатам: $\delta_H = +0{,}29$, $\delta_N = -0{,}16$ для аммония, $\delta_H = +0{,}42$, $\delta_O = -0{,}26$ для оксония. Таким образом, несмотря на присоединение протона, центральные атомы в обоих случаях сохраняют избыточный отрицательный заряд.

24) Характерная для ряда летучих гидридов ассоциация их молекул происходит в основном за счет образования *водородных связей* (IV § 3 доп. 7). Связи эти могут быть симметричными (т. е. с центральным положением водорода относительно обоих координированных им атомов) и несимметричными. При прочих равных условиях первые характеризуются значительно меньшей общей длиной (т. е. расстоянием между ядрами координированных атомов) и гораздо большей энергией, чем вторые. В случае кислородных производных несимметричная водородная связь O—H···O (иногда называемая гидроксильной) обычно имеет длину около 2,75 Å, а симметричная O···H···O — около 2,5 Å.

25) Трактовка несимметричных водородных связей не представляет особых трудностей: с ближайшим к нему атомом водород связан валентно, с более удаленным — координационно. Возникновение второй связи несколько снижает прочность первой, что сказывается, в частности, на характерных для валентной связи O—H волновых числах. Например, по данным спектров комбинационного рассеяния у индивн-

дуальных молекул H_2O (в парах) $\omega = 3652$ *см*$^{-1}$, тогда как для жидкой воды волновое число снижается до 3448 *см*$^{-1}$, а для льда — даже до 3156 *см*$^{-1}$.

26) Сложнее обстоит дело в случае симметричных водородных связей, к вопросу о природе которых существуют два основных подхода. Согласно одному из них, симметричные водородные связи имеют донорно-акцепторный характер и являются, в основном, ковалентными. Например, ион HF_2^- с этой точки зрения изображается схемой $\left[:\ddot{F}:H:\ddot{F}:\right]^-$. Однако функционирование в качестве акцептора требует использования водородом высокого энергетического уровня 2*s*, что и выдвигалось в качестве решающего возражения против рассматриваемой трактовки. По другим представлениям симметричную водородную связь следует считать чисто ионной, что для иона HF_2^- дает структуру $[\overline{F}H\overline{F}]^-$.

27) Энергия образования иона HF_2^- из HF и F^-, оценивается в 37 *ккал/моль*, следовательно, средняя энергия связи H···F в нем равна (135+37) : 2 = 86 *ккал/моль*. Для частоты валентных колебаний этой связи дается значение 1450 *см*$^{-1}$ (против 3960 *см*$^{-1}$ в молекуле HF). Экспериментально определенное (по рентгеноструктурным данным) распределение электронной плотности в ионе HF_2^- показано на рис. XV-26.

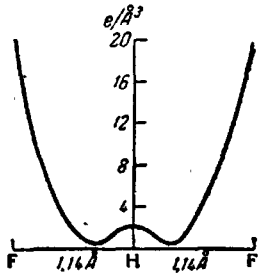


Рис. XV-26. Распределение электронной плотности в ионе HF_2^-.

28) Наиболее правильным является, по-видимому, синтез обеих приведенных выше точек зрения: подобно всякой другой комплексной связи симметричную водородную можно рассматривать как результат сочетания электростатического и ковалентного взаимодействий (IX § 2 доп. 3). Использование уровня 2*s* в данном случае не требует энергии возбуждения, так как протон является акцептором чужой электронной пары. При наличии ее гибридизации с имевшейся ранее, около протона создаются новые молекулярные орбиты, которые уже не отвечают квантовым уровням изолированного атома водорода.

То же самое с позиций теории молекулярных орбит выглядит следующим образом. В формировании симметричной водородной связи X···H···X участвуют три электронные орбиты — связывающая, несвязывающая и разрыхляющая, а из двух осуществляющих связи электронных пар одна занимает связывающую орбиту, другая — несвязывающую. При таком подходе структурное отличие обычной симметричной водородной связи (с положительным водородом) от характерной для боранов мостиковой (XI § 1 доп. 8б) формально сводится к заполнению или незаполнению несвязывающей орбиты. О водородных связях имеются обзорная статья * и специальная монография **.

29) Расчет полярности связей в ионе HF_2^- по значениям электросродства ($E_H = 0{,}50$, $E_F = 2{,}32$) дает $p_{HF} = 0{,}65$, что приводит к следующему распределению формальных эффективных зарядов: $\delta_F = -0{,}65$, $\delta_H = +0{,}30$. Аналогичные расчеты по методу молекулярных орбит дали в одном случае $\delta_F = -0{,}78$ и $\delta_H = +0{,}56$, а в другом $\delta_F = -0{,}57$ и $\delta_H = +0{,}14$.

30) Рентгеноструктурные исследования последних лет выявили ряд новых интересных примеров функционирования водорода в качестве центрального атома. Так, в комплексах типа $[ЭA_2Г_2]\cdot HГ\cdot 2H_2O$ (где Э—Cr, Co или Rh, A—En или Dipy, Г—Cl или Br) было показано, что кристаллы содержат ионы $[H_3OHOH_2]^+$ (ср. X § 2 доп. 63). Взаимодействием $[As(C_6H_5)_4][HCl_2]$ с KNCS в жидкой SO_2 удалось получить $[As(C_6H_5)_4][H(NCS)_2]$. В анионе комплекса $[N(C_2H_5)_4][(CO)_5CrHCr(CO)_5]$ водород симметрично координирован двумя атомами металла [d(CrCr) = 3,41 Å].

* Жонэн Р., Успехи химии, 1959, № 5, 605.

** Пиментель Д., Мак-Клеллан О., Водородная связь, Пер. с англ., под ред. В. М. Чулановского, М., «Мир», 1964, 462 с.

Предполагается, что трехцентровая связь осуществляется в данном случае одной электронной парой (ср. XI § 1 доп. 106).

31) Интересные результаты дает сопоставление энергий (теплот) диссоциации двухатомных гидридов с энергиями ионизации изоэлектронных им атомов. Как видно из рис. XV-27, оба ряда величин изменяются почти однотипно.

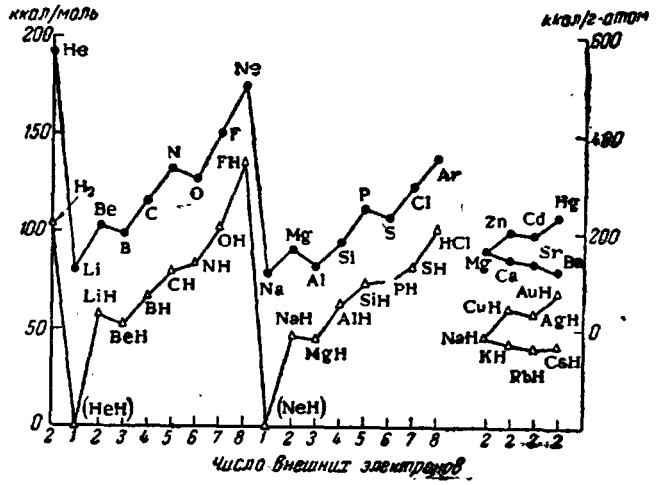


Рис. XV-27. Энергии диссоциации двухатомных гидридов (*ккал/моль*) и ионизации изоэлектронных им атомов (*ккал/г-атом*).

32) Учитывая предполагаемую сложность формирования дипольного момента молекул (III § 6 доп. 2), приходится удивляться тому близкому согласию с опытом ($\mu_э$), которое дает для приводимых ниже летучих гидридов теоретический расчет ($\mu_т$) на основе электросродства:

	NH_3	H_2O	HF	HCl	HBr	HI
$E_Э$	1,71	2,04	2,32	1,43	1,28	1,13
$p_{НЭ}$	0,26	0,34	0,40	0,18	0,12	0,06
$d_{НЭ}$, Å	1,01	0,96	0,92	1,28	1,41	1,62
∠НЭН	107°	104,5°	—	—	—	—
$\mu_т$	1,45	1,92	1,77	1,11	0,81	0,47
$\mu_э$	1,47	1,88	1,74	1,08	0,83	0,45

Создается впечатление, что внедрение протонов существенно не нарушает шаровую электронную симметрию соответствующих свободных анионов и общие дипольные моменты рассматриваемых молекул обязаны своим происхождением только полярностям валентных связей.

33) Исходя из малой полярности связи C—H, можно ожидать, что углеводородные радикалы (CH_3—, C_2H_5—, C_6H_5— и др.) будут проявлять известное сходство с атомами водорода. Производные таких радикалов и различных элементов (кроме входящих обычно в состав органических веществ) носят общее название *элементоорганических* соединений. Как показывает сопоставление их свойств со свойствами соответствующих летучих гидридов, известное сходство действительно наблюдается. Вместе с тем элементоорганические соединения имеют, конечно, и ряд особенностей.

При замене водорода в летучих гидридах на углеводородные радикалы (R) устойчивость соединений обычно повышается. Например, PbH_4 самопроизвольно распадается на элементы уже при обычных условиях, тогда как бесцветный $Pb(CH_3)_4$ кипит при 110 °C без разложения. В V и VI группах одновременно имеет место резкое усиление

склонности к реакциям присоединения. Например, AsH_3 не соединяется с HI, тогда как $As(CH_3)_3$ легко присоединяет молекулу CH_3I с образованием комплекса $[As(CH_3)_4]I$. Иногда замена водорода на углеводородный радикал ведет даже к повышению максимальной валентности элемента. Так, для фосфора гидрид PH_5 не получен, но известен бесцветный кристаллический $P(C_6H_5)_5$ (т. пл. 124 °С).

34) Как правило, элементоорганические соединения наиболее характерны для элементов малых периодов. В больших периодах они гораздо более типичны для атомов с 18-электронной структурой второго снаружи слоя (11—17 ряды аналогов), чем для имеющих незаконченную его структуру (3—10 ряды). Для энергий связей Э—С в соединениях типа $Э(CH_3)_n$ даются следующие значения (*ккал/г-связь*):

n	1	2			3								4			
Э	Li	Zn	Cd	Hg	B	Al	Ga	In	P	As	Sb	Bi	Si	Ge	Sn	Pb
Энергия связи	57	41	33	28	89	63	57	40	65	52	50	34	73	62	64	37

Обычно энергии связей металлов с углеродом изменяются по ряду: $Э—C_2H_5 < Э—CH_3 < Э—C_6H_5 < Э—CF_3$. Помимо соединений, в которых углеводородными радикалами заняты все валентности, для многих элементов характерно образование продуктов неполного замещения на них.

35) У щелочных металлов их солеобразные гидриды устойчивее соответствующих углеводородных соединений. Последние обычно самовоспламеняются на воздухе, а с водой реагируют настолько бурно, что часто наблюдаются взрывы. По ряду Li—Cs химическая активность углеводородных производных повышается. Относительно устойчив белый кристаллический литийэтил (LiC_2H_5), плавящийся при 95 °С без разложения (тогда как NaC_2H_5 около 100 °С разлагается на NaH и C_2H_4). Литийэтил хорошо растворим в бензоле (порядка 70 *г/л*), LiC_6H_5 малорастворим, а $LiCH_3$ нерастворим. Для всех трех соединений характерна полимеризация, причем значение n в формуле $(LiR)_n$ зависит и от природы R, и от условий. В частности, пары LiC_2H_5 (возгоняется в вакууме при 70 °С) состоят из приблизительно равных количеств гексамера и тетрамера. У аналогичного тетрамера $(LiCH_3)_4$ атомы лития образуют правильный тетраэдр [d(LiLi) = 2,56 Å], а метильные группы располагаются в его плоскостях [d(LiC) = 2,28 Å]. Известны и алкильные производные лития типа $M[LiR_2]$, где M — Na, K, Rb, Cs, а R — CH_3, C_6H_5 и др. Для кристалла KCH_3 было установлено наличие ионной структуры $K^+(CH_3)^-$ с решеткой типа NiAs (рис. XIII-79). Интересным алкильным производным натрия является $NaCH_2COONa$, которое было получено сплавлением (при 200 °С) натрийацетата с $NaNH_2$.

36) Для меди и серебра алкильные производные нехарактерны. В устойчивом лишь ниже —50 °С желтом $CuCH_3$ связь Cu—C была охарактеризована значениями d = 2,2 Å и κ = 3,0. Несколько более устойчив CuC_6H_5, постепенно превращающийся при обычной температуре в черную массу, а при нагревании до 80 °С со взрывом распадающийся на медь и дифенил. Это нерастворимое в бензоле вещество водой медленно гидролизуется до Cu_2O и бензола. Столь же неустойчивы аналогичные производные серебра.

37) Алкильные соединения одновалентного золота были получены в виде бесцветных мономерных комплексов с триэтилфосфином типа $(C_2H_5)_3PAuR$ (точки плавления метильного, этильного и фенильного производных равны соответственно 62, 57 и 68 °С). Значительно разнообразнее они для трехвалентного золота. Представляющий собой желтую маслянистую жидкость $Au(CH_3)_3$ разлагается уже при —35 °С, но растворимые в эфире белые кристаллы его комплекса с этилендиамином — $[(CH_3)_3Au]_2En$ — довольно устойчивы при обычной температуре и быстро разлагаются лишь около 95 °С. Наиболее обширно представлены бесцветные диалкильные производные общего типа R_2AuX (где X—Cl, Br, I, CN и др.). Из них галиды димерны (с галоидными мостиками), а цианид тетрамерен и представляет собой плоское кольцо, образованное с участием донорно-акцепторных связей $N \rightarrow Au$. Иодид плавится при 79 °С, переходя в красную, очень взрывчатую жидкость. Темно-красные димерные моноалкилы $[RAuГ_2]_2$ также содержат галоидные мостики и интересны тем, что оба R не располагаются

симметрично, а находятся при одном и том же атоме золота. В отличие от Cu и Ag связь Au с C_6H_5, по-видимому, менее устойчива, чем с CH_3.

38) Бериллийдиметил представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в эфире (но почти нерастворимое в бензоле) и способное около 200 °С возгоняться без разложения. Для линейной молекулы $Be(CH_3)_2$ даются $d(BeC) = 1{,}70$, $d(CH) = 1{,}13$ Å, $\angle BeCH = 114°$, а в основе строения кристалла лежат показанные на рис. XV-28 полимерные цепи. Так как для образования каждой группировки Be—CH_3—Be может быть использовано только два электрона (по одному от бериллия и радикала CH_3), связи в полимере могут рассматриваться либо как одноэлектронные, либо как трехцентровые. Не исключена также возможность трактовки звеньев цепи как образований квадрупольного типа (рис. XIII-67).

В парах $Be(CH_3)_2$ слагается из мономеров, димеров и тримеров при общей степени ассоциации меньше двух. Теплота его димеризации равна 24 *ккал/моль*. На воздухе $Be(CH_3)_2$ самовоспламеняется, а водой бурно разлагается на CH_4 и $Be(OH)_2$. Из

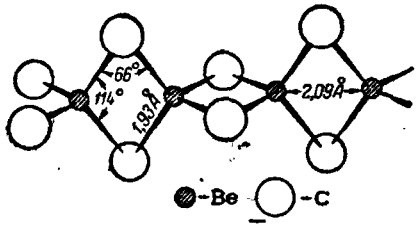


Рис. XV-28. Строение цепи $[Be(CH_3)_2]_n$.

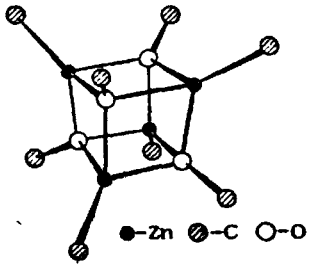


Рис. XV-29. Схема строения $[CH_3ZnOCH_3]$.

характерных для него продуктов присоединения наиболее интересен летучий $(CH_3)_3NBe(CH_3)_2$ (т. пл. 36 °С при давлении пара 4 *мм рт. ст.*), представляющий собой редкий пример устойчивого в парах комплекса с координационным числом 3 для металла.

Известны и другие алкильные производные бериллия, например хорошо растворимый в бензоле $Be(C_2H_5)_2$. В отличие от $Be(CH_3)_2$, бериллийдиэтил представляет собой жидкость (т. пл. —12 °С). Исходя из бериллийдифенила был получен комплекс состава $Li[Be(C_6H_5)_3]$, разлагающийся лишь при 198 °С. Интересно аналогичное по строению диборану производное бериллия R′RBeHHBeRR′ [где R—CH_3, а R′—$N(CH_3)_3$].

39) Бесцветные кристаллические магнийалкилы — $Mg(CH_3)_2$ и $Mg(C_2H_5)_2$ по строению подобны бериллийдиметилу с $d(MgC) = 2{,}26$ и $d(MgMg) = 2{,}72$ (в диметиле) или 2,67 Å (в диэтиле). Первое из этих соединений умеренно растворимо в эфире (0,8 *моль/л*), а второе хорошо. Оба они способны самовоспламеняться не только на воздухе, но даже в атмосфере CO_2. Практически гораздо более важны смешанные производные типа RMgГ, эфирные растворы которых («реактив Гриньяра») широко используются при органических синтезах. Примером может служить C_2H_5MgBr, очень медленно образующийся при контакте C_2H_5Br с металлическим магнием. Соединение это термически устойчиво (лишь медленно разлагается даже при 300 °С) и нелетуче, но может быть перегнано с парами эфира. Было показано, что в эфирной среде равновесие $Mg(C_2H_5)_2 + MgBr_2 \rightleftharpoons 2C_2H_5MgBr$ на 90% смещено вправо, а твердый эфират $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ мономерен. Сочетанием фенильных производных магния и лития был получен бесцветный кристаллический $Li[Mg(C_6H_5)_3]$, разлагающийся лишь при 212 °С.

40) По характеру алкильных производных щелочноземельные металлы — Ca, Sr и Ba — похожи на литий. Однако изучены эти производные очень мало. Бесцветные твердые метилаты $Э(CH_3)_2$ были получены взаимодействием металлов с CH_3I в пиридине. Они растворимы в эфире и термически устойчивы в вакууме, но на воздухе самовоспламеняются, а водой бурно разлагаются.

41) В отличие от аналогичных производных бериллия и магния цинк-диметил (т. пл. —29, т. кип. 44 °С) мономолекулярен, причем молекулы $Zn(CH_3)_2$ линейны. Такой же характер имеет и $Zn(C_2H_5)_2$ (т. пл. —34, т. кип. 117 °С). Оба они самовоспламеняются на воздухе и бурно реагируют с водой. Несколько менее активен $Zn(C_6H_5)_2$ (т. пл. 107, т. кип. 283 °С). Для цинкалкилов довольно характерно образование комплексов типа $M[ZnR_3]$, где M — щелочной металл. Примером могут служить бесцветные $M[Zn(C_2H_5)_3]$, где M—Li (т. пл. —10), Na (27), K(70), Rb (73 °С). Получен также $Li_2[Zn(CH_3)_4]$, в кристалле которого $d(ZnC) = 2{,}07$ Å, а $\angle CZnC = 105$—$112°$. Известны и аналогичные магниевым (но менее химически активные) производные типа RZnГ. Своим строением интересен $(CH_3ZnOCH_3)_4$. Как видно из рис. XV-29, основой его структуры является искаженный куб с поочередно расположенными в углах атомами цинка и кислорода [$d(OC) = 1{,}44$, $d(ZnC) = 1{,}94$, $d(ZnO) = 2{,}09$ Å, $\angle ZnOZn = 96°$, $\angle OZnO = 83°$].

42) Кадмий-диалкилы CdR_2 похожи на аналогичные производные цинка, но менее летучи, термически устойчивы и химически активны. Так, $Cd(CH_3)_2$ (т. пл. —2, т. кип. 106 °С) и $Cd(C_2H_5)_2$ (т. пл. —21 °С) на воздухе самопроизвольно не воспламеняются, но второе из этих веществ при хранении постепенно разлагается. Более устойчив кристаллический $Cd(C_6H_5)_2$ (т. пл. 174 °С), способный образовывать комплекс $Li[Cd(C_6H_5)_3]$. Известны и некоторые производные типа RCdX.

43) Многочисленные ртуть-диалкилы HgR_2 известны давно и часто используются для синтеза алкильных производных других металлов [например, по схеме $Mg + Hg(CH_3)_2 = Mg(CH_3)_2 + Hg$]. Они устойчивы по отношению к воздуху, воде, щелочам и слабым кислотам, растворимы в спирте и эфире. Из них $Hg(CH_3)_2$ и $Hg(C_2H_5)_2$ при обычных условиях жидки (т. кип. 92 и 159 °С), а $Hg(C_6H_5)_2$ — твердое вещество (т. пл. 125 °С). Наиболее практически важная диметилртуть может быть получена, в частности, действием амальгамы натрия на метилиодид: $Hg + 2CH_3I + 2Na = 2NaI + Hg(CH_3)_2$. Молекула ее линейна [$d(HgC) = 2{,}23$ Å], а для энергий диссоциации (при 300 °С) по схемам $CH_3HgCH_3 \rightarrow CH_3Hg + CH_3$ и $CH_3Hg \rightarrow Hg + CH_3$ даются значения 51,3 и 5,5 *ккал/моль*. Пары алкильных производных ртути чрезвычайно ядовиты.

44) Очень характерны для ртути алкильные производные типа RHgX с самыми различными X. Энергия связи Hg—C в них обычно выше, чем у соответствующих диалкилов. Например, для CH_3HgX имеем следующие ее значения (*ккал/г-связь*): 64 (Cl), 61 (Br), 58 (I). Молекулы $CH_3HgГ$ характеризуются линейным строением с параметрами $d(HgC)$ и $d(HgГ)$ соответственно 2,06 и 2,28 (Cl), 2,07 и 2,41 (Br), 2,09 и 2,53 Å (I). Для CH_3HgI дается $\mu = 1{,}30$.

В зависимости от природы X рассматриваемые соединения имеют характер ковалентный (например, Cl) или солеобразный (например, NO_3). Обычно и те и другие представляют собой хорошо кристаллизующиеся твердые вещества. Например, производные метилртути — CH_3HgX — имеют следующие температуры плавления (°С):

F	Cl	Br	I	CN	NO_3	OH
203	167	161	152	93	100	137

Фторид и нитрат (а также перхлорат) хорошо растворимы в воде, остальные галиды (и цианид) — очень мало. Хорошо растворимая в воде гидроокись CH_3HgOH является слабым основанием ($K = 3 \cdot 10^{-10}$).

45) Несколько более сложными производными моноалкилртути являются, например, $(CH_3Hg)_2O$ и $[(CH_3Hg)_3O]BF_4$ (ср. XII § 4 доп. 79). Наличием прямой валентной связи ртути с танталом (при КЧ 7 последнего) интересен $C_5H_5HgTa(CO)_6$. Взаимодействием ртути с иодоформом был получен $HC(HgI)_3$. Это нерастворимое ни в одном из обычных растворителей вещество интересно тем, что содержит, по-видимому, меньше углерода (1,2% по массе), чем любое другое органическое соединение.

46) В отличие от Hg^{+2} для Hg_2^{+2} образование органических производных не характерно. Описано лишь устойчивое до 140 °С серо-фиолетовое циклическое соединение $O(CH_2CH_2)_2Hg_2$.

47) Химия **борорганических** соединений в настоящее время быстро развивается. Простейшее из них — $B(CH_3)_3$ — представляет собой бесцветный газ (т. пл. —153, т. кип. —22 °С), устойчивый по отношению к воде и разбавленным кислотам, но энергично (вплоть до самовоспламенения) окисляющийся на воздухе. Определение плотности его пара указывает на простую формулу (в отличие от B_2H_6). Молекула $B(CH_3)_3$ имеет структуру плоского треугольника ($\angle CBC = 119{,}4°$) с параметрами $d(BC) = 1{,}58$, $d(CH) = 1{,}11$ Å и $\angle BCH = 112°$. Подобно B_2H_6 и BF_3, бортриметил легко присоединяет аммиак с образованием бесцветных кристаллов $(CH_3)_3BNH_3$ (т. пл. 56 °С). Получен также аналогичный боргидриду лития комплекс состава $Li[B(CH_3)_4]$.

Другими простейшими боралкилами являются жидкий при обычных условиях $B(C_2H_5)_3$ (т. пл. —93, т. кип. 95 °С) и твердый $B(C_6H_5)_3$ (т. пл. 142 °С). Растворимый в воде комплекс $Na[B(C_6H_5)_4]$ используется для осаждения K^+, Rb^+, Cs^+ [растворимость их тетрафенилборатов при 20 °С равна 53 (K), 18 (Rb) или 13 (Cs) *мг/л*]. Анион $[B(C_6H_5)_4]^-$ содержит атом бора в центре правильного тетраэдра из атомов углерода [$d(CC) = 2{,}46$, $d(BC) = 1{,}51$ Å], причем строение бензольных колец несколько искажено: $d(C_1C_2) = 1{,}43$, $d(C_2C_3) = 1{,}38$, $d(C_3C_4) = 1{,}40$ Å. Наличием прямой связи B—B интересна хорошо растворимая в тетрагидрофуране желтая соль $Na_2[C_6H_5)_3BB(C_6H_5)_3]$.

48) В отличие от бора (а также Ga и In) **алюминий** дает простейшие алкильные производные, отвечающие димерным формулам Al_2R_6. В частности, это относится к $Al_2(CH_3)_6$ (т. пл. 15, т. кип. 126 °С), молекулы которого при 70 °С существуют полностью в димерной форме, а при 156 °С диссоциированы на 35%. Энергия диссоциации димера составляет 20 *ккал/моль*, т. е. она лишь немного меньше, чем у галогенидов алюминия (XI § 2 доп. 52).

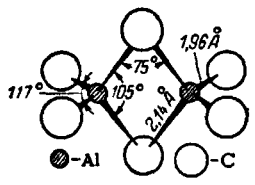


Рис. XV-30. Строение молекулы $Al_2(CH_3)_6$.

Молекула $Al(CH_3)_3$ имеет параметры $d(AlC) = 1{,}96$, $d(CH) = 1{,}11$ Å, $\angle CAlC = 120°$, $\angle AlCH = 112°$. Пространственное строение димерной молекулы $Al_2(CH_3)_6$ показано на рис. XV-30 [$d(AlAl) = 2{,}62$ Å]. Для истолкования такой структуры пользуются обычно представлением о трехцентровых связях $AlCH_3Al$. Однако не исключена трактовка этих связей как одноэлектронных или комплекса в целом — как образования квадрупольного типа (см. рис. XIII-67).

У $Al(C_2H_5)_3$ (т. пл. —52, т. кип. 207 °С) тенденция к димеризации выражена слабее, чем у $Al(CH_3)_3$, а у $Al(C_6H_5)_3$ (т. пл. 230 °С) — еще слабее. Все алюминийалкилы быстро (вплоть до самовоспламенения) окисляются на воздухе и бурно (вплоть до взрыва) разлагаются водой на $Al(OH)_3$ и соответствующий углеводород. Они очень склонны к образованию продуктов присоединения, выступая при этом в качестве сильных акцепторов: дают прочные комплексы с молекулами донорного типа (аминами, эфирами и др.). Известны и некоторые их двойные соединения с алкилами щелочных металлов, например $LiAl(C_2H_5)_4$ (т. пл. 160 °С).

Структура этого вещества представляет собой, по-видимому, интересную переходную форму между типичной солью $Li[Al(C_2H_5)_4]$ и цепным полимером из поочередно располагающихся атомов Li и Al $d(LiAl) = 2{,}30$ Å с мостиками из алкильных групп [$d(LiC) = 2{,}02$, $d(AlC) = 2{,}32$ Å]. Практически алкильные производные алюминия используются главным образом как катализаторы полимеризации этилена и подобных ему непредельных углеводородов.

49) Алкильные производные галлия, индия и таллия, как правило, мономерны. Это относится, в частности, к $Ga(CH_3)_3$ (т. пл. —16, т. кип. 56 °С), $Ga(C_2H_5)_3$ (т. пл. —82, т. кип. 143 °С) и $Ga(C_6H_5)_3$ (т. пл. 166 °С). Для $In(CH_3)_3$ (т. пл. 89, т. кип. 136 °С) в парах установлено строение равностороннего треугольника с $d(InC) = 2{,}16$ Å, в бензольном растворе он тетрамерен, а кристалл его имеет необычную структуру полимерной сетки из искаженных тригональных бипирамид. Его аналоги — $In(C_2H_5)_3$ (т. пл. —32, т. кип. 144 °С) и $In(C_6H_5)_3$ (т. пл. 208 °С), по-видимому, мономерны. То же относится, вероятно, к малоустойчивым таллийтриалкилам — $Tl(CH_3)_3$ (т. пл. 38 °С), $Tl(C_2H_5)_3$ (т. пл. —63 °С) и $Tl(C_6H_5)_3$ (т. пл. 170 °С).

50) По ряду Al—Ga—In—Tl химическая (в частности, акцепторная) активность триалкилов последовательно уменьшается. Однако она все же велика и низшие представители всех четырех элементов способны самовоспламеняться на воздухе. Холодной водой их триалкилы гидролизуются не полностью, а до гидроокисей типа $R\Theta(OH)_2$ или $R_2\Theta OH$ [например, индийтриметил дает $CH_3In(OH)_2$, а индийтриэтил — $(C_2H_5)_2InOH$].

Для таллия особенно характерны производные гидроокисей $(CH_3)_2TlOH$ и $(C_2H_5)_2TlOH$. Обе они хорошо растворимы в воде и являются сильными основаниями. Из отвечающих им солей одни (например, фториды, нитраты, сульфаты) растворимы хорошо, другие (например, хлориды, бромиды, иодиды) — очень мало. Содержащий линейный ион $[CH_3TlCH_3]^+$ диметилталлийфторид образует кристаллогидрат состава $(CH_3)_2TlF\cdot 12H_2O$. Для элементов подгруппы скандия, лантанидов и актинидов метильные, этильные или фенильные производные не получены.

51) Химия алкильных производных Si, Ge, Sn и Pb очень обширна. Простейшие их представители — метилиды $\Theta(CH_3)_4$ — представляют собой бесцветные летучие жидкости, по отношению к воздуху и воде устойчивые. Некоторые их характеристики [для сравнения также и $C(CH_3)_4$] сопоставлены ниже:

	$C(CH_3)_4$	$Si(CH_3)_4$	$Ge(CH_3)_4$	$Sn(CH_3)_4$	$Pb(CH_3)_4$
Температура плавления, °C	−17	−99	−88	−55	−27
Температура кипения, °C . .	10	27	43	78	110
d (ЭС), Å	1,54	1,89	(1,98)	(2,18)	2,24
k (ЭС)	5,3	3,4	2,7	2,4	1,9
Энергетический барьер свободного вращения CH_3-групп, *ккал/моль*	4,8	1,3	0,4	0	0

Как видно из приведенных данных, увеличение атомных размеров по ряду C—Pb (ср. X § 6 доп. 102) отчетливо сказывается и на силовых константах связей, и на энергетическом барьере свободного вращения метильных групп. Тетраметилсвинец служит источником свободных метильных радикалов (X § 2 доп. 12).

52) Наиболее практически важным из алкильных производных рассматриваемых элементов является тетраэтилсвинец, представляющий собой бесцветную, нерастворимую в воде жидкость (т. кип. 195 °C с разл.), пары которой чрезвычайно ядовиты (максимально допустимая концентрация в воздухе $5\cdot 10^{-6}$ *мг/л*). Получают его исходя из этилхлорида и сплава свинца с натрием (~10% Na) в атмосфере азота по схеме: $4C_2H_5Cl + 4NaPb = 4NaCl + 3Pb + Pb(C_2H_5)_4$. Вещество это широко используется как добавка к бензину (порядка 0,5 *мг/л*), повышающая его октановое число (X § 3 доп. 27). Одновременно с ним в бензин обычно добавляют C_2H_5Br (т. кип. 38 °C) для обеспечения вывода из мотора свинца (в виде $PbBr_2$).

53) Благодаря возможности поворотной изомерии $Pb(C_2H_5)_4$ способен существовать в нескольких конформациях (IX § 1 доп. 85), которым отвечают различные кристаллические формы. Лучше изучена эта особенность для $Sn(C_2H_5)_4$ (т. кип. 175 °C), у которого установлено наличие 10 таких форм, плавящихся в интервале от −136 до −125 °C. У $Ge(C_2H_5)_4$ (т. пл. −90, т. кип. 164 °C) подобное поведение не обнаруживается.

54) Для всех рассматриваемых элементов характерно существование ряда производных типа ΘR_3X с разнообразными R и X. Примером могут служить соединения триметилолова — $(CH_3)_3SnH$ (т. кип. 59 °C), $(CH_3)_3SnCl$ (т. пл. 37, т. кип. 153 °C), $(CH_3)_3SnNO_3$ (т. пл. 128 °C), $(CH_3)_3SnMn(CO)_5$ (т. пл. 30 °C). Получен также ряд соединений, содержащих в молекуле два, три и даже четыре радикала $\Theta(CH_3)_3$. Примером последнего типа может служить $Si[Si(CH_3)_3]_4$ (т. пл. 262 °C). Для эфиров $[(CH_3)_3\Theta]_2O$ (где Э — Ge, Sn) даются следующие структурные параметры: $d(GeC) = 1{,}98$, $d(SnC) = 2{,}17$, $d(GeO) = 1{,}77$, $d(SnO) = 1{,}94$ Å, $\angle\Theta O\Theta = 141°$, $\angle O\Theta C = 109°$.

Гидроокись $(CH_3)_3SnOH$ хорошо растворима в воде и имеет основной характер ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). Ее кристаллы образованы бесконечными цепями из плоских радикалов $(CH_3)_3Sn$, перемежающихся с гидроксильными группами, а преобладающей формой существования в растворе являются димеры с гидроксильными мостиками. Известны и некоторые металлические производные триметилолова, например желтый кристаллический $(CH_3)_3SnNa$. По аналогичным металлическим производным кремния общего типа $M(SiR_3)_n$ имеется обзорная статья *.

55) Частной формой образованных радикалами ER_3 соединений являются их димеры $R_3E—ER_3$, имеющие этаноподобную структуру с прямой валентной связью между атомами Э. Примерами могут служить метильные производные: $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (т. пл. 12, т. кип. 112 °C), $(CH_3)_3GeGe(CH_3)_3$ (т. пл. —40, т. кип. 138 °C), $(CH_3)_3SnSn(CH_3)_3$ (т. пл. 23, т. кип. 182 °C) и $(CH_3)_3PbPb(CH_3)_3$ (т. пл. 38 °C). В последнем из этих соединений $d(PbC) = 2{,}25$ и $d(PbPb) = 2{,}88$ Å. Для энергии связи Sn—Sn дается значение 38 *ккал/моль* (по другим данным — 50 *ккал/моль*), а для ее силовой константы — $k = 1{,}3$. Принадлежащее к тому же типу фенильное производное — $(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$ (т. пл. 232 °C) служит исходным веществом для получения $Sn_2(CH_3COO)_6$ (X § 6 доп. 91). Нагреванием $Sn(C_6H_5)_4$ (т. пл. 225 °C) с белым фосфором было получено производное дифосфина (IX § 5 доп. 18) состава $[(C_6H_5)_3Sn]_2P — —P[Sn(C_6H_5)_3]$.

56) Примером соединения с двумя алкильными радикалами может служить $(CH_3)_2SnCl_2$ (т. пл. 106, т. кип. 190 °C). Вещество это в водном растворе гидролизовано примерно на 10%, а кислотная диссоциация образующегося октаэдрического иона $[(CH_3)_2Sn(OH_2)_4]^{++}$ (с транс-конфигурацией метильных групп) характеризуется значениями $K_1 = 6 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-6}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$, $K_4 = 2 \cdot 10^{-12}$. Восстановление $(CH_3)_2SnCl_2$ металлическим натрием (в жидком аммиаке) приводит к одновременному образованию желтых нелетучих полимеров: линейных $[Sn(CH_3)_2]_n$ (где $n = 12 \div 20$) и циклического $[Sn(CH_3)_2]_6$. Для аналогичного желтого гексамера $[Sn(C_2H_5)_2]_6$ установлено строение имеющего форму кресла шестичленного кольца из атомов четырехвалентного олова с $d(SnSn) = 2{,}78$ Å и близкими к тетраэдрическим углами. Значительно более сложные полимеры — например, устойчивый к действию щелочей $[Si(CH_3)_2]_{55}$ — известны для кремния. Из мономерных производных следует отметить $(C_6H_5)_2Sn[Mn(CO)_5]_2$, в котором $d(SnMn) = 2{,}70$ Å, $\angle MnSnMn = 177°$ и $\angle CSnC = 110°$.

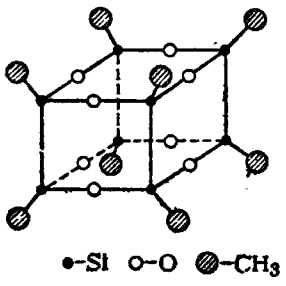


Рис. XV-31. Схема строения $(CH_3SiO)_3$.

57) Простейшими моноалкильными производными рассматриваемых элементов являются их газообразные при обычных условиях метилгидриды: H_3CSiH_3 [$d(CSi) = 1{,}86$ Å, $\mu = 0{,}73$, т. кип. —57 °C], H_3CGeH_3 [$d(CGe) = 1{,}95$ Å, $\mu = 0{,}64$, т. кип. —23 °C] и H_3CSnH_3 [$d(CSn) = 2{,}14$ Å, т. кип. 1 °C]. Для потенциальных барьеров вращения по связи C—Э даются значения 1,24 (Ge) и 0,65 (Sn) *ккал/моль*. Своим симметричным кубическим строением интересно показанное на рис. XV-31 монометильное производное кремния.

58) Из простейших алкильных производных титана и его аналогов известны лишь единичные представители. Все они более или менее устойчивы только при низких температурах, окисляются на воздухе и разлагаются водой. Желтый $Ti(CH_3)_4$ и красный $Zr(CH_3)_4$ были получены взаимодействием соответствующих хлоридов ECl_4 с $LiCH_3$ при температурах около —80 °C. Первое из этих кристаллических веществ разлагается выше 0 °C, а второе — уже около —15 °C. Несколько устойчивее их комплексные производные — $Ti(CH_3)_4 \cdot Dipy$ и $Li_2[Zr(CH_3)_6]$. Гораздо более характерны для титана его циклопентадиенильные соединения, некоторые из которых оказались способными служить основой систем для химического связывания свободного азота (ср. X § 7 доп. 62).

* Виберг Э. и др., Успехи химии, 1965, № 4, 703.

59) Органическая химия элементов подгруппы мышьяка (не говоря уже о головных элемеитах V группы — азоте и фосфоре) чрезвычайно обширна. Некоторые свойства простейших алкилов $Э(CH_3)_3$ сопоставлены ниже:

	$N(CH_3)_3$	$P(CH_3)_3$	$As(CH_3)_3$	$Sb(CH_3)_3$	$Bi(CH_3)_3$
d (ЭС), Å	1,47	1,84	1,96	2,17	2,30
∠СЭС	108°	99°	96°	94°	93°
k (ЭС)	4,7	3,0	2,6	2,2	1,8
Температура плавления, °С . . .	−117	−86	−87	−88	−108
Температура кипения, °С . . .	+3	38	50	79	110

Для $N(CH_3)_3$ и $P(CH_3)_3$ даются значения дипольных моментов соответствеиио 0,61 и 1,19. Все рассматрнваемые метнлиды способны выступать в качестве доноров, причем характерность для иих этой фуикцни, как правило, измеияется по ряду: $N>P>As>Sb>Bi$.

60) Замена метнльных иа фторметильные радикалы резко ослабляет донорную функцию. Так, $Sb(CF_3)_3$ (т. кип. 72 °С) не только не присоединяется к столь типичному акцептору, как $AlCl_3$, ио даже присоединяет такой типичный донор, как пиридии, образуя $C_5H_5NSb(CF_3)_3$ (т. пл. 39 °С).

Напротив, замена метильиых радикалов на фенильные, как правило, усиливает доиориую функцию центрального атома в $Э(C_6H_5)_3$. Дипольные моменты молекул и точки плавления рассматрнваемых фенилндов сопоставлены ниже:

	$N(C_6H_5)_3$	$P(C_6H_5)_3$	$As(C_6H_5)_3$	$Sb(C_6H_5)_3$	$Bi(C_6H_5)_3$
μ, D	0,95	1,45	1,07	0,57	0
Температура плавлении, °С	127	79	59	49	78

61) Особенно характериа донориая актнвность для молекулы $P(C_6H_5)_3$, имеющей структуру пирамнды [d(PC) = 1,82 А]. Известно миожество разиообразных комплексных производиых с трифенилфосфнном в качестве аддеида. Примерами могут служить содержащие электроотрицательный водород комплексы трехвалеитиого реиия — красный $H_3Re[P(C_6H_5)_3]_2$ (т. пл. 178 °С) и желтый $H_3Re[P(C_6H_5)_3]_4$ (т. пл. 144 °С). Напротив, в $(C_6H_5)_3PBH_3$ водород при атоме бора оказывается положительным (тогда как обычно он электроотрицателен). Иитересиым примером иеобычной для рассматриваемых фенилидов акцепториой функцин некоторых их представителей являются, по-видимому, аддукты с гексаметилбензолом (т. пл. 164, т. кип. 264 °С) состава $(C_6H_5)_3Э\cdot C_6(CH_3)_6$, полученные для P (т. пл. 145 °С), As (т. пл. 144 °С) и Sb (т. пл. 137 °С), ио не образующиеся с N и Bi.

62) Иитересна реакция днсмутации сурьмы по схеме: $3Sb(CH_3)_3 + 2SbCl_3 = 3(CH_3)_3SbCl_2 + 2Sb$. Установлено также, что $Sb(C_2H_5)_3$ (т. пл. −98, т. кип. 161 °С) при взаимодействин с концентрированной HCl вытесняет из иее водород по схеме $(C_2H_5)_3Sb + 2HCl = (C_2H_5)_3SbCl_2 + H_2$. Присоединение к сурьме трех этнльных групп ведет, следовательно, к такому ослаблению связи двух остающнхся виешних электроиов, что трехвалентная сурьма начинает реагировать как типичио металлический атом. Содержащнй примую валеитиую связь между атомами сурьмы красиый $(CH_3)_2SbSb(CH_3)_2$ (т. пл. 17 °С) самовоспламеиается на воздухе.

63) Алкильные пронзводиые пятивалентных элементов V группы представлены в меньшем числе и изучены хуже. Наиболее характерны они для фосфора. Уже упомиавшийся (доп. 33) $P(C_6H_5)_5$ по строеиию подобеи PCl_5 (рис. IX-46) с тремя расстояниями d(PC) = 1,85 и двумя 1,99 А, тогда как $Sb(C_6H_5)_5$ представляет собой квадратную пирамиду (с атомом Sb внутри нее). Строение $OP(CH_3)_3$ отвечает нскаженному тетраэдру с фосфором около центра [d(OP) = 1,47, d(PC) = 1,81 А, ∠POC = = 112°, ∠CPC = 106°]. Интересио желтое соединение $(C_6H_5)_3PCP(C_6H_5)_3$ (т. пл. 210 °С), являющееся в водном растворе двухкислотиым основанием и легко переходящее в иои $[(C_6H_5)_3PCH_2P(C_6H_5)_3]^{++}$ (который гидролитически разлагается лишь медлеиио).

64) Для ванадия и его аналогов производные простейших алкилов ие характерны. Взаимодействием по схеме $2ЭCl_5 + 3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCl_2 + 2(CH_3)_3ЭCl_2$ (в пентане прн —78 °С) были получены золотнсто-желтые крнсталлы метильных соединений ниобия и тантала. Они мономерны, летучи и при обычных температурах неустойчивы. Для ванадня получен очень чувствительный к воздуху и влаге комплекс $Li[V(C_6H_5)_6]$, разлагающийся выше 80 °С. Известен и черный крнсталлический $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ (т. пл. 92 °С).

65) Подобно кислороду сера является составной частью многих органических соедннений. В меньшей степени это отиосится к Se н Te. Из аналогичных диметиловому эфиру (X § 2 доп. 64) пронзводных хорошо изучены только $S(CH_3)_2$ [d(SC) = 1,81 А, $\angle CSC = 99°$, $\mu = 1{,}50$, т. пл. —83, т. кип. 38 °С] и $Se(CH_3)_2$ [d(SeC) = 1,94 А, $\angle CSeC = 96°$, $\mu = 1{,}41$, т. пл. —87, т. кнп. 58 °С]. Для энергетических барьеров свободного вращення по связям даются значения 2,1 (S) и 1,5 (Se) *ккал/моль*. Температура кнпеиия $Te(CH_3)_2$ равна 82 °С. Донорная функция рассматриваемых соеднненнй, как правило, измеиается по ряду: O > S > Se > Te.

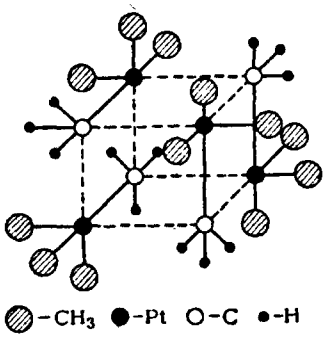


Рис. XV-32. Схема предполагаемого строения $[Pt(CH_3)_4]_4$.

66) Для хрома и его аналогов довольно характерна прямая валентная связь Э—С с циклопентадиенилом (X § 2 доп. 34), но ие с простыми алкилами (CH_3, C_2H_5 и др.). Тем не менее представители соединений с такой связью известны. Наиболее иитересеи из них полученный взаимодействием WCl_6 и $LiCH_3$ в эфнре красный $W(CH_3)_6$ (т. пл. 30 °С). Он возгоняется в вакууме уже при обычиой температуре, а на воздухе быстро разлагается. Из производных хрома простейшим является зеленый кристаллический $CH_3CrCl_2 \cdot 3Thf$, очень чувствнтельный к действию воздуха и влаги. Получеи и ряд более сложных комплексов, например типа $CH_3Э(CO)_3C_5H_5$, которые представляют собой желтые (Cr, Mo) или красно-ораижевые (W) крнсталлы. Из фенильных пронзводных хрома следует отметить красный $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3Thf$ и оранжево-желтый $Li_3[Cr(C_6H_5)_6] \cdot 4(C_2H_5)_2O$. Близкий по составу черный $Li_2[W(C_6H_5)_6] \cdot 3(C_2H_5)_2O$ самовоспламеияется на воздухе.

67) Простейшне алкильные производные марганца были получеиы в эфирной среде по схеме $MnI_2 + 2LiR = 2LiI + MnR_2$. Они представляют собой желтый (CH_3) или зеленый (C_6H_5) порошки, практически нерастворимые в эфире. Первое из этнх соединений самовоспламеняется иа воздухе, второе несколько устойчивее. Прн избытке $LiCH_3$ образуется растворимый в эфнре $Li[Mn(CH_3)_3]$. Под действием водорода (в тетрагидрофуране) пронсходит восстановление по схеме $MnR_2 + H_2 = 2HR + Mn$. Относнтельно простейших алкильиых пронзводных рения имеется лншь неподтвержденное указание на образование $Re(CH_3)_3$ прн взаимодействнн $ReCl_3$ с CH_3MgI. Гораздо более характерны для обоих элементов алкильные производиые типа $RЭ(CO)_5$ (X § 1 доп. 85).

68) Из галоидных алкилов здесь следует отметить производное трехвалеитного нода — $(C_6H_5)_2ICl$ (т. пл. 230 °С с разл.), строение которого аналогнчно ClF_3 (рис. VII-6), с параметрами $\angle ClCl = 87°$, d(Cl) = 2,08 н d(ICl) = 3,08 А. Под действнем AgOH оно переходит в $(C_6H_5)_2IOH$. Интересно, что эта гидроокись является сильным основанием, от которого известен ряд солей.

69) У элемеитов группы триад связь Э—С с простейшими алкилами осуществляется, как правнло, только в составе сложных пронзводных, одновремеино содержащих другне лнганды (главным образом CO, PR_3, C_5H_5, Dipy). Исключением является платина, для которой известен светло-желтый, взрывающнйся при нагревании $(CH_3)_3PtPt(CH_3)_3$. Были также описаны соедннения типа $(CH_3)_nPtГ_{n-4}$, в том числе $Pt(CH_3)_4$. Этому не имеющему определенной температуры плавления или разложения бесцветиому кристаллическому веществу прнпнсывается показанная иа

рис. XV-32 тетрамерная структура с $d(PtPt) = 3{,}44$ Å. Следует отметить, что при его рентгеновском исследовании положение атомов углерода (и водорода) непосредственно не устанавливалось, а метильные группы размещались по углам куба, исходя из аналогии с атомами хлора в однотипно кристаллизующемся тетрамере $[Pt(CH_3)_3Cl]_4$, где $d(PtCl) = 2{,}48$ и $d(PtPt) = 3{,}73$ Å. Если такая модель строения правильна, то $[Pt(CH_3)_4]_4$ является электроиодефицитным соединением. Предполагается, что между атомами углерода углоаых метильных групп и тремя ближайшими атомами платины одиой электрониой парой осуществляются четырехцентровые связи. Вместе с тем само существование этого соединиения весьма сомнительно (повторио осуществить его синтез не удалось).

70) Уже из приведеиных примеров видно, насколько иитересна хнмия элементоорганических соединиений. По ней имеются монографии *, а по отдельным ее проблемам ряд обзорных статей **.

§ 3. Галоидные соединения. Так как при взимодействии с галоидами подавляющее большинство элементов функционирует в качестве металлов, максимально теоретически возможное значение n в формуле $ЭГ_n$ совпадает, как правило, с номером отвечающей Э группы периодической системы. Однако в действительности оно достигается далеко не всегда. Если при этом максимальная валентность данного элемента по отношению к различным галоидам неодинакова, то переход по ряду F — Cl — Br — I всегда связан с ее понижением. [1, 2]

В I—IV группах периодической системы практически наблюдаемая максимальная валентность элементов в их галоидных соединениях совпадает с характеристичной почти всегда. Исключения имеют место лишь для Cu, Ag и Au (а также некоторых лантанидов и актинидов). Напротив, в V—VIII группах теоретически возможная валентность часто не достигается даже у фторидов.

Термическая устойчивость галоидных соединений по ряду F — Cl — Br — I всегда уменьшается. Распад их при нагревании сопровождается образованием соответствующих низших галидов, каждый из которых (при данном давлении пара галоида) устойчив лишь в определеииых температурных пределах. Например, для галидов платины (под давлеиием пара галоида в 1 *ат*) характерны области устойчивости, схематически показанные на рис. XV-33 и отвечающие следующим температурам (°C):

Валентность Pt . . .	4	3	2	1	0
Хлориды	<370	370—435	435—581	581—583	>583
Бромиды	<335	335—405	405—410	—	>410
Иодиды	<263	263—272	272—355	—	>355

* Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. Пер. с англ., под ред. И. Л. Кнунянца. М., Издатинлит, 1963, 360 с.

Посон П. Химия металлоорганических соединений. Пер. с англ., под ред. И. П. Белецкой. М., «Мир», 1970. 238 с.

Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. Пер. с англ., под ред. С. П. Губана. М., «Мир», 1972. 456 с.

** Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Успехи химии, 1958, № 1, 3.

Фрейдлина Р. Х., Кабачник М. И., Коршак В. В., Успехи химии, 1959, № 10, 1134.

Несмеянов А. Н., Успехи химии, 1959, № 10, 1163.

Суворов А. Л., Спасский С. С., Успехи химии, 1959, № 11, 1267.

Уилкинсон Дж., Коттон Ф., Успехи химии, 1962, № 7, 838.

Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Успехи химии, 1965, № 4, 585.

Крицкая И. И., Успехи химии, 1966, № 3, 393.

Додель Р., Успехи химии, 1966, № 12, 2243.

Фрейдлина Р. Х., Кабачник М. И., Коршак В. В., Успехи химии, 1969, № 9, 1539.

Отсюда вытекает важное принципиальное следствие: практически наблюдаемые валентности элементов имеют относительное значение, так как соответствуют лишь обычным условиям. Если бы, например, установление валентности производилось при 400 °С, то пришлось бы сказать, что в соединениях с хлором и бромом платина максимально трехвалентна, а соединений с иодом она вообще не образует.[3]

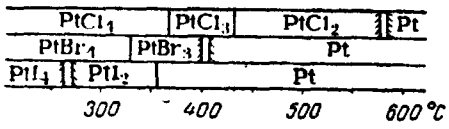


Рис. XV-33. Области устойчивости галидов платины.

Понижение температуры благоприятствует проявлению более высокой валентности элементов, повышение — более низкой. Однако уже из данных для галогенидов платины видно, что получить при нагревании соединения, отвечающие всем низшим валентностям, не всегда возможно. Так, под давлением пара галоида в 1 *ат* PtBr и PtI вообще не существуют, а некоторые другие промежуточные продукты распада (PtCl, $PtBr_2$, PtI_3) оказываются устойчивыми лишь в очень узких интервалах температур.

Характер химической связи в галогенидах $ЭГ_n$ существенно зависит от природы как галоида, так и взаимодействующего с ним элемента. Наиболее прямая оценка этого характера дается полярностью

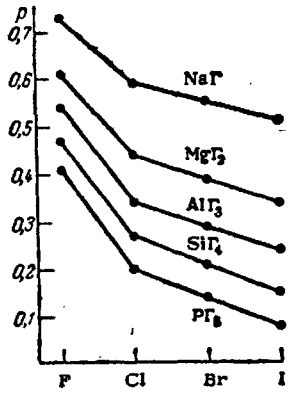


Рис. XV-34. Зависимость полярности связи Э—Г от природы галоида.

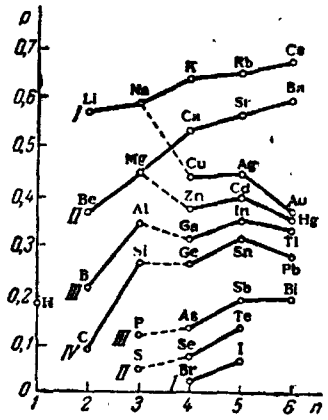


Рис. XV-35. Зависимость полярности связи Э—Cl от природы элемента.

связи (III § 5). На рис. XV-34 и XV-35 приведены некоторые относящиеся сюда данные, полученные путем ориентировочного теоретического расчета.

Как показывает рис. XV-34, полярность связи Э—Г во фторидах всегда значительно выше, а в иодидах ниже, чем в соответствующих хлоридах и бромидах. Правильность эта сохраняется и для элементов больших периодов.

Зависимость характера валентной связи Э—Г от природы образующего данный галогенид элемента определяется прежде всего его положением в периодической системе. Из рис. XV-35 на примере связей Э—Cl видно, что переход Э по малому периоду слева направо (вертикальный разрез рисунка) сопровождается быстрым уменьшением полярности связи (p). Та же закономерность сохраняется для начал и концов больших периодов. В последних элементы левых подгрупп (ряды аналогов 1—7) всегда характеризуются большей полярностью связи

Э—Г, чем соответствующие им элементы правых подгрупп (ряды 11—17), причем различие проявляется тем резче, чем ниже валентность Э. По мере повышения главного квантового числа (n), т. е. при переходе по подгруппе сверху вниз, в рядах аналогов 1—7 происходит закономерное увеличение полярности связи Э—Г, тогда как в рядах 11—17 обычно наблюдается ее максимум для элементов 5 периода. В общем можно сказать, что галогениды с наибольшей полярностью связи отвечают элементам левой и нижней части, а с наименьшей полярностью — элементам правой и верхней части развернутой формы периодической системы (стр. 4).[4,5]

Изложенное относится к индивидуальным молекулам, что обычно соответствует газообразному агрегатному состоянию. При переходе в жидкое и затем твердое состояиие неорганические соединения могут образовывать структуры двух основных типов — молекулярную и ионную. В первом случае строение молекул существенно не нарушается и намеченные выше закономерности по поляриостям связей сохраняют свою силу. Напротив, во втором случае индивидуальность отдельных молекул нацело теряется и вещество приобретает свойства типичного ионного агрегата (с характерным для него многосторонним воздействием на каждый ион всех его ближайших соседей). Очевидно, что понятие полярности связи в рассмотренном выше смысле к данному случаю неприменимо.

Выбор того или иного типа агрегатной структуры (молекулярного или ионного) при переходе вещества из газообразного в жидкое и твердое состояние зависит, по-видимому, от ряда факторов — величины n в формуле $ЭГ_n$, объемных соотношений, полярности связей Э—Г в исходных молекулах и т. д. Общей формулировке условия этого выбора не поддаются. Более или менее четкие указания на то, каков имеино тип структуры в каждом конкретном случае, дают физические свойства рассматриваемого вещества, в частности его плавкость и летучесть: для ионных структур характерны высокие температуры плавлеиия и кипения, для молекулярных — низкие (III § 8).

При даином галоиде ход изменения плавкости и летучести его производных по периодической системе в общих чертах совпадает с намеченным выше для полярности связи. Тугоплавкие и труднолетучие галогениды принадлежат главным образом элементам левой и нижней части системы, легкоплавкие и легколетучие — правой и верхней. Однако нередко наблюдаются скачки плавкости и летучести, которые не могут быть обусловлены различием полярности связей. Это видио, например, из приводимого ниже сопоставления точек плавления и кипения фтористых соединений элементов 3 периода:

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
Температура плавления, °С	995	1263	1040	—90 (давл.)	—94	—51 (давл.)
Температура кипеняя, °С . .	1785	2260	1257	—95	—85	—64

Хотя полярность связи при переходе от AlF_3 к SiF_4 изменяется лишь иезначительно (рис. XV-34), первое соединение образует иоинную структуру, а второе — молекулярную.

Различное поведение обоих веществ обусловлено в основном неодинаковой степенью экранирования (затенения) центрального атома окружающими его галоидами. В каждой данной молекуле алюминий настолько неполно экранирован тремя «собственными» фторами, что легко способен вступать во взаимодействие с «чужими». Напротив, экранирование меньшего по объему кремиия четырьмя «собствен-

ными» фторами является достаточным, чтобы препятствовать подобному взаимодействию между однотипными молекулами SiF_4. В результате и создаются предпосылки для образования первым соединением структуры ионного типа, а вторым — молекулярного.[6]

Зависимость плавкости и летучести галогенидов от природы галоида проявляется различно. При наличии ионных структур температуры плавления и кипения по ряду F — Cl — Br — I обычно понижаются, при наличии молекулярных структур — повышаются. Типичными примерами могут служить точки плавления и кипения (°C) галогенидов натрия и кремния:

	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
NaГ	995	800	750	662	1785	1465	1392	1304
$SiГ_4$	−90 (давл.)	−68	+5	122	−95	+57	153	290

В основе первой закономерности лежит увеличение по ряду F — Cl — — Br — I ионных радиусов (XIII § 3). Основной причиной второй является увеличение по тому же ряду деформируемости галоидов, благодаря чему возрастают и силы стяжения между отдельными молекулами, обусловленные их дисперсионным взаимодействием (III § 7).[7,8]

Характер изменения по периодической системе цветности галоидных соединений был рассмотрен ранее (XIII § 3). По своему отношению к воде все растворимые галогениды могут быть грубо разбиты на четыре группы, которые не являются, однако, резко отграниченными друг от друга.

К первой из них относятся производные элементов 1, 2 (кроме Be) и отчасти 3 ряда аналогов (La и его ближайшие соседи), а также Ag^+ и Tl^+. Все они подвергаются в растворе электролитической диссоциации, практически не сопровождающейся гидролизом.

Вторая группа охватывает почти все остальные элементы и характеризуется наличием более или менее значительного гидролиза галидов $ЭГ_n$. Протекает он тем полнее, чем выше валентность Э и меньше его радиус. При равенстве этих условий в правых рядах аналогов (13—17) гидролиз выражен сильнее, чем в левых (3—7).

В третью группу входят немногие отдельные галогениды ($HgCl_2$, CdI_2, $PtCl_4$, $AuCl_3$ и др.), почти не подвергающиеся гидролизу вследствие своей сравнительно слабой диссоциации. Для некоторых из них ($PtCl_4$, $AuCl_3$ и др.) характерно, однако, присоединение молекул воды с образованием комплексных аквокислот (XII § 2), например, по схеме

$$2H_2O + PtCl_4 = H_2[(HO)_2PtCl_4]$$

Наконец, четвертая группа включает в себя некоторые галогениды наиболее металлоидных элементов (CCl_4, NCl_3, SF_6, OF_2 и др.). Все они малорастворимы в воде и практически не подвергаются электролитической диссоциации. Из-за этого гидролиз их при обычных условиях идет более или менее медленно, иногда настолько, что практически его можно считать вовсе не имеющим места. Однако, в конце концов, он обычно протекает нацело.

Медленность химического взаимодействия с водой таких соединений, как CCl_4, SF_6 и т. п., обусловлена не столько малополярным характером связи, сколько практически полным закрытием в них центрального атома галоидами. Поэтому, например, гидролиз CCl_4 идет несравненно медленнее, чем гидролиз $COCl_2$, хотя полярность связи C—Cl в обоих случаях должна быть приблизительно одинакова. Точно так же сильное замедление гидролиза по ряду COF_2 — $COCl_2$ — $COBr_2$, несомненно,

связано с увеличением объема галоидов по тому же ряду, вследствие чего центральный атом углерода оказывается все более изолированным от внешних воздействий.

Подобное экранирование центрального атома, препятствующее его непосредственному соприкосновению с посторонними частицами, сказывается, следовательно, не только на точках плавления и кипения, но и на повышении химической устойчивости соединений.[9]

Очевидно, что степень экранирования центрального атома должна играть важнейшую роль также при комплексообразовании. Последнее характерно для галоидных соединений очень многих элементов, причем основные типы образующихся комплексов могут быть различными, как это видно из приводимого ниже для ацидо-комплексов сопоставления:

Валентность Э	Координационное число Э (аналитическое)	Общая формула	Известны (часто в виде отдельных представителей) для
I	2	$M[ЭГ_2]$	H, Li, Cu, Ag, Au
II	3	$M[ЭГ_3]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Sn, Pb, Pd, Pt
	4	$M_2[ЭГ_4]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Ti, V, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Sn, Pb, Pd, Pt
	6	$M_4[ЭГ_6]$	Zn, Cd, Hg, Sn, Pb
III	4	$M[ЭГ_4]$	B, Al, Sc, Y, La, Ga, In, Tl, V, As, Sb, Bi, Mn, Re, Br, I, Fe, Ru, Rh, Ir, Au, Np, Pu, Am
	6	$M_3[ЭГ_6]$	Al, Sc, Y, La, Ga, In, Tl, Ti, As, Sb, Bi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Os, Cu, Au
IV	5	$M[ЭГ_5]$	Ti, Zr, Hf, Sn, Te, Po, Mn, Tc, Th, Pa, U, Np, Pu,
	6	$M_2[ЭГ_6]$	Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Sb, Cr, Se, Te, Po, Mn, Tc, Re, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Th, Pa, U, Np, Pu, Am
	7	$M_3[ЭГ_7]$	Zr, Hf, Th, Pa, U, Np, Pu
	8	$M_4[ЭГ_8]$	Ti, Zr, Sn, Pb, U, Am
V	6	$M[ЭГ_6]$	P, V, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Re, Pa, U
	7	$M_2[ЭГ_7]$	Nb, Ta, As, Sb, Pa, U
	8	$M_3[ЭГ_8]$	Ta, Pa, U
VI	7	$M[ЭГ_7]$	Mo, W, Re
	8	$M_2[ЭГ_8]$	Te, Mo, W, Re

Склонность галогенида $ЭГ_n$ к реакциям присоединения и устойчивость соответствующих ацидо-комплексов по ряду F — Cl — Br — I, как правило, уменьшаются. Исключения наблюдаются лишь для катионов, характеризующихся значительной собственной деформируемостью, причем в этом случае отношения обычно меняются на обратные. Например, HgF_2 вовсе не образует ацидо-комплексов, тогда как для остальных галогенидов Hg^{2+} они хорошо известны и устойчивость их по ряду Cl — Br — I возрастает.

Приведенное выше сопоставление показывает, что из элементов малых периодов галоидные (главным образом фтористые) ацидо-комплексы известны лишь для H, Li, Be, Mg, B, Al, Si и P. В больших периодах щелочные и щелочноземельные металлы (1 и 2 ряды аналогов) вообще не проявляют тенденции к комплексообразованию с галоидами, а члены следующих 3—5 рядов в своем большинстве образуют тоже главным образом комплексные фториды. Элементы 6—17 рядов анало-

гов являются, как правило, более или менее типичными комплексообразователями по отношению ко всем галоидам (но у некоторых из них способность к комплексообразованию с фтором практически отсутствует).[10, 11]

Дополнения

1) В ряду F—Cl—Br—I *одновременно* уменьшается сродство галоида к электрону (VII § 4), возрастает радиус иона $Г^-$ и увеличивается его деформируемость. Все три фактора влияют на возможность проявления максимальной валентности Э в одном и том же направлении. Чем меньше химическая а к т и в н о с т ь металлоида, тем меньшее число валентных электронов может быть оттянуто его атомами от атома Э. По мере возрастания р а д и у с а $Г^-$ для сохранения величины n в формуле $ЭГ_n$ могут возникнуть препятствия, связанные с объемными соотношениями (XIV § 3). Наконец,

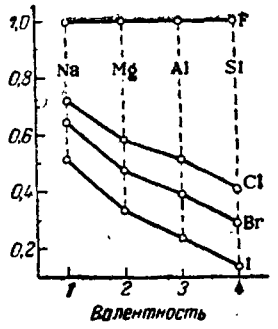


Рис. XV-36. Отношения теплот образования галидов Na—Si.

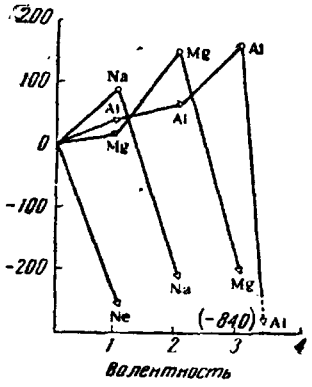


Рис. XV-37. Теплоты образования хлоридов Na—Al (*ккал/моль*).

увеличение д е ф о р м и р у е м о с т и ионов $Г^-$ обусловливает усиление тенденции к понижению координационного числа (XIII § 3), что у многовалентных элементов неизбежно связано с одновременным уменьшением валентности. Совместное действие всех трех факторов и обусловливает существование намеченной в основном тексте закономерности.

2) Т е п л о т ы о б р а з о в а н и я галоидных соединений $ЭГ_n$ при переходе по ряду F—I быстро уменьшаются. Сказывается это тем резче, чем выше в а л е н т н о с т ь Э и меньше его р а д и у с. Хорошим примером зависимости от радиуса Э при неизменной валентности последнего может служить сопоставление теплот образования газообразных молекул $СГ_4$ и $SiГ_4$ (*ккал/моль*):

	F	Cl	Br	I
C	223	25	—20	—73
Si	386	164	110	48

Как видно из этих данных, в случае малого по объему атома углерода снижение рассматриваемых величин с увеличением радиуса галоида происходят гораздо быстрее, чем в случае более объемистого атома кремния.

Если увеличение валентности и уменьшение радиуса Э имеют место одновременно (что характерно для ряда одинаково построенных ионов), то данная закономерность проявляется особенно резко. Для ряда $Na^+ — Si^{4+}$ это наглядно показывает рис. XV-36, на котором даны о т н о ш е н и я теплот образования (значения их для соответствующих фторидов приняты за единицу).

Теплоты образования галоидных соединений катионов с 18-электронной или незаконченной внешней оболочкой всегда значительно ниже, чем катионов типа инертного газа с тем же зарядом и близким радиусом, причем при переходе по ряду F — I различие между теми и другими сказывается все более резко. Перечисленные выше закономерности иллюстрируются данными приводимой сводной таблицы (*ккал/г-экв*).

Теплоты образования $ЭГ_n$

Э \ Г	F	Cl	Br	I
Li^+ (0,78 А)	146	98	83	65
Mg^{2+} (0,78 А)	134	77	62	43
$LiГ/MgГ_2$	1,1	1,3	1,3	1,5
Cs^+ (1,65 А)	132	106	94	81
Li^+ (0,78 А)	146	98	83	65
CsГ/LiГ	0,9	1,1	1,1	1,2
Rb^+ (1,49 А)	133	105	93	79
Tl^+ (1,49 А)	74	49	41	30
RbГ/TlГ	1,8	2,1	2,3	2,6
Ca^{2+} (1,06 А)	145	95	82	64
Cd^{2+} (1,03 А)	83	47	38	24
$CaГ_2/CdГ_2$	1,7	2,0	2,2	2,7
Sr^{2+} (1,27 А)	145	99	86	67
Pb^{2+} (1,32 А)	79	43	33	21
$SrГ_2/PbГ_2$	1,8	2,3	2,6	3,2
Mg^{2+} (0,78 А)	134	77	62	43
Ni^{2+} (0,78 А)	79	36	26	11
$MgГ_2/NiГ_2$	1,7	2,1	2,4	3,9

3) С помощью закона Гесса могут быть приблизительно вычислены теплоты образования ряда галоидных соединений, отвечающих необычным валентностям элементов. Находимые подобным образом ориентировочные значения теплот образования различных хлоридов Na—Al сопоставлены на рис. XV-37 с их известными величинами для NaCl, $MgCl_2$ и $AlCl_3$ (верхние точки). Из рисунка видно, что образование таких отвечающих избыточной валентности соединений, как $NaCl_2$, $MgCl_3$ и т. п., протекающее с отрывом одного из электронов неоновой оболочки, могло бы происходить лишь при поглощении очень больших количеств энергии.

Образование соединений, отвечающих не полностью использованной валентности, протекает, напротив, с выделением энергии (рис. XV-37). Однако для большинства маловалентных элементов оно значительно меньше, чем то соответствует проявлению нормальной валентности. Поэтому встречаться с такими соединениями, как MgCl, AlCl и т. п., обычно не приходится, хотя некоторые из них могут быть получены при особых условиях (ср. XI § 2 доп. 88 и XII § 1 доп. 73). У многовалентных элементов положение часто меняется на обратное и наиболее устойчивым оказываются производные, отвечающие не максимальной, а некоторой более низкой валентности.

4) Полярность связей обычно сказывается на значениях ядерных расстояний в соответствующих молекулах. Так, фторидные производные элементов 2 периода характеризуются следующими данными:

	FF	OF_2	NF_3	CF_4	BF_3	BeF_2	LiF
$E_Э$	2,32	2,04	1,71	1,19	0,93	0,67	0,40
$p_{ЭF}$	0,00	0,06	0,15	0,32	0,43	0,55	0,67
$r_Э$	0,71	0,73	0,74	0,77	0,86	1,13	1,55 Å
$r_Э + r_F$	1,42	1,44	1,45	1,48	1,57	1,84	2,26 Å
$d_{ЭF}$	1,42	1,42	1,37	1,32	1,30	1,40	1,56 Å
Δ	0,00	0,02	0,08	0,16	0,27	0,44	0,70 Å

Результаты расчета графически отображены на рис. XV-38. Как видно из него, для рассматриваемых соединений зависимость имеет в целом характер плавной кривой, но при не очень различных полярностях связей может быть приближенно выражена и прямой линией (ср. рис. X-64).

5) Ниже в качестве примеров приводятся рассчитанные по значениям электросродства формальные эффективные заряды центральных атомов некоторых простых молекул и ионов:

BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4	NF_3	NCl_3
+1,29	+0,63	+0,48	+0,33	+1,28	+0,36	+0,16	−0,12	+0,45	−0,27
PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	PF_5	PCl_5	SF_6	$[PF_6]^-$	$[SiF_6]^{2-}$	$[AlF_6]^{3-}$
+1,02	+0,33	+0,18	−0,01	+2,05	+0,60	+2,28	+1,94	+1,72	+1,44

Как видно из приведенных данных, эффективные заряды во всех случаях гораздо меньше задаваемых степенями окисления соответствующих центральных атомов (ср. § 1 доп. 34). Параллельно с ростом общего отрицательного заряда на $ЭF_6$ быстро растет эффективный отрицательный заряд фтора: 0,38 (S) — 0,49 (P) — 0,62 (Si) — 0,74 (Al). Усиление взаимного отталкивания фторов (при одновременном уменьшении положительного заряда центрального атома) ведет к последовательному понижению устойчивости группировок $ЭF_6$. По гексафторидам различных элементов имеется обзорная статья *.

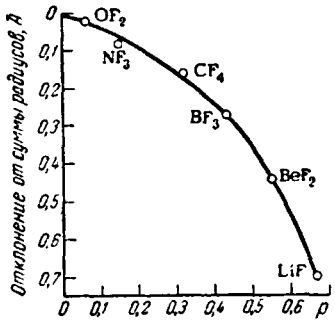


Рис. XV-38. Полярность связей Э—F и сокращение ядерных расстояний.

6) В случае AlF_3 и SiF_4 разная степень экранирования Al и Si зависела главным образом от различия их валентностей. Не менее разительные примеры подобного изменения типа структур могут быть обусловлены и различием радиусов центральных атомов. Так, $ThCl_4$ (1,10 Å) плавится при 770 °C, а $TiCl_4$ (0,64 Å) при —23 °C, или SnF_4 (0,74 Å) возгоняется при 705, а GeF_4 (0,44 Å) — при —37 °C. Аналогичные резкие скачки имеют иногда место и при изменении строения внешней электронной оболочки. Например, YCl_3 (1,06 Å, 8 электронов) плавится при 700, а $TlCl_3$ (1,05 Å, 18 электронов) — при 155 °C.

7) Однотипные молекулы $ЭГ_n$, в которых центральный атом полностью экранирован, могут взаимодействовать друг с другом только своими периферическими атомами галоида. По мере усиления поляризации последних центральным атомом поляризуемость галоидных атомов уменьшается. Так как энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна произведению поляризуемостей, оно становится тем слабее, чем большим поляризующим действием обладает центральный атом.

Этим обусловлены некоторые характерные для периодической системы элементов закономерности. Так, в одном и том же периоде галиды элементов левых подгрупп (8-электронные Э) имеют более высокие точки кипения, чем однотипные им галиды правых подгрупп (18-электронные Э). Например, $TiCl_4$ кипит при 136, а $GeCl_4$ — при 86 °C (несмотря на больший молекулярный вес второго соединения). Из-за усиления поляризующего действия Э в результате лантанидного сжатия температуры кипения галидов Hf, Ta и W оказываются ниже температур кипения аналогичных галидов Zr, Nb и Mo, обладающих значительно меньшими молекулярными весами. Например, MoF_6 ($M = 210$) кипит при 35, а WF_6 ($M = 298$) — при 17 °C. Подобные случаи, представляющие видимые исключения из обычно наблюдаемой закономерности (III § 7 доп. 9), в действительности имеют общую с ней причину.

8) Интересный пример смешанной зависимости температур плавления от природы галоида дают тяжелые лантаниды: переход от фторидов к хлоридам сопровождается у них резким снижением этих температур, а при дальнейшем переходе к бромидам и иодидам они последовательно повышаются (XI § 6 доп. 17). Подобное же положение с температурами кипения характерно для $HgГ_2$ (XII § 4 доп. 61).

9) Влияние экранирования отчетливо проявляется, в частности, и при простых обменных реакциях между ее распадающимися на ионы соединениями. Как показывает

* Галкин Н. П., Туманов Ю. Н., Успехи химии, 1971, № 2, 276.

опыт, хлориды, бромиды и иодиды P, As, Sb (тип $ЭГ_3$) и Ti, Ge, Sn (тип $ЭГ_4$) при смешивании их друг с другом в любых комбинациях обмениваются галоидами, причем устанавливаются определенные равновесия между исходными веществами, продуктами полного обмена и различными смешанными галогенидами. Напротив, аналогичные галогениды углерода в подобных обменных реакциях участия не принимают. Обусловлено это достаточно полным экранированием C в галогенидах $CГ_4$, из-за чего необходимое для осуществления обмена временное притяжение к центральному атому одного из галоидов второго реагирующего вещества становится невозможным. Кремний занимает промежуточное положение: обменивается с другими его галидами, по-видимому, лишь SiF_4.

10) Как уже отмечалось ранее (XIII § 3 доп. 19), близкое сходство с галоидными ионами обнаруживает во многом ион CN^-. Сопоставление характерных для него типов ацидо-комплексов приводится в таблице.

Валентность Э	Координационное число Э (аналитическое)	Общая формула	Известны для
0	4	$M_4[Э(CN)_4]$	Ni, Pd
	6	$M_6[Э(CN)_6]$	Cr, Re
I	2	$M[Э(CN)_2]$	Cu, Ag, Au
	3	$M_2[Э(CN)_3]$	Cu, Ag, Mn, Ni
	4	$M_3[Э(CN)_4]$	Cu, Ag
	5	$M_4[Э(CN)_5]$	Mn
	6	$M_5[Э(CN)_6]$	Mn, Tc, Re
II	3	$M[Э(CN)_3]$	Zn, Cd, Hg
	4	$M_2[Э(CN)_4]$	Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Pd, Pt
	6	$M_4[Э(CN)_6]$	Cd, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Os
III	4	$M[Э(CN)_4]$	Al, Tl, Au, Co
	6	$M_3[Э(CN)_6]$	V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	7	$M_4]Э(CN)_7]$	Mo
IV	6	$M_2[Э(CN)_6]$	V, Tc, Ru, Os, Pt
	8	$M_4[Э(CN)_8]$	Mo, W
V	8	$M_3[Э(CN)_8]$	Mo, W, Re
VI	8	$M_2[Э(CN)_8]$	Re

Для комплексных анионов $[Э(CN)_6]^{3-}$ дается следующий ряд относительной устойчивости: Co > Fe > Mn > Cr > V > Ti. У элементов триад устойчивость однотипных цианидных комплексов возрастает по направлению сверху вниз.

11) Расчет распределения общего отрицательного заряда в свободном ионе $[:C{\equiv}N:]^-$, исходя из величин электросродства атомов ($E_C = 1{,}25$ и $E_N = 1{,}90$), приводит к значениям —0,38 для C и —0,62 для N, т. е. бо́льшая часть заряда сосредоточена на атоме азота. Для индивидуальных ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (где $E_{Fe} = 0{,}46$) и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (где $E_{Fe} = 0{,}53$) ориентировочный расчет с обратным распределением поля $E_C = 1{,}68$ при $\alpha = {}^2/_3$ (как в предельных углеводородах) приводит к следующим формулам:

$$\overset{+0{,}50\ -0{,}11-0{,}64}{[Fe(C{\equiv}N)_6]^{4-}} \qquad \overset{+1{,}14\ -0{,}07-0{,}62}{[Fe(C{\equiv}N)_6]^{3-}}$$

По-видимому, показанное распределение зарядов довольно близко к истинному. Можно отметить, что сходные результаты дал расчет иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ по методу молекулярных орбит (XIV § 3 доп. 106): —0,43 (в свободном ионе CN^-) или —0,14 (в комплексе) для атома C и +0,46 для атома Ni.

§ 4. Окислы и их гидраты. Максимальная валентность элемента по кислороду отвечает, как правило, номеру той группы периодической

системы, в которой он расположен. Исключения сравнительно немногочисленны: сюда относятся инертные газы (кроме Xe), Cu, Ag, Au, H, F, некоторые лантаниды (Ce, Pr, Tb) и большинство актнидов.[1]

Свойства отвечающего характеристичной валентности окисла (и особенно его гидрата) в большинстве случаев являются важнейшей определяющей химической характеристикой рассматриваемого элемента. Поэтому сами подобные окислы могут быть названы характеристичными. Как наиболее интересные с точки зрения общей систематики, они преимущественно и рассматриваются ниже.

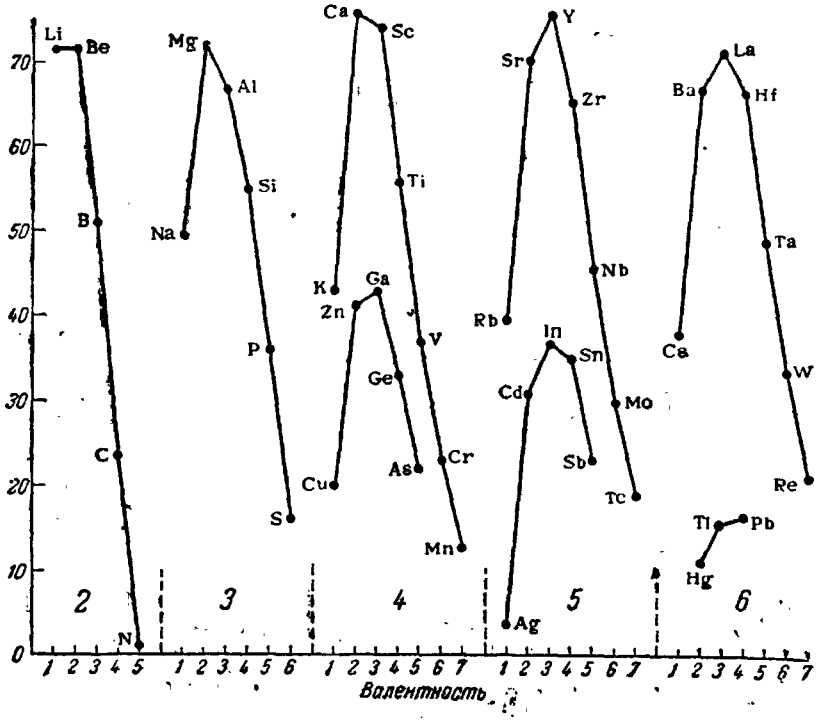


Рис. XV-39. Теплоты образовании характеристичных окислов (*ккал/г-экв*).

Теплоты образования (на связь) характеристичных окислов сопоставлены на рис. XV-39. Из рисунка видно, что элементам 1—6 рядов аналогов отвечают гораздо большие значения тепловых эффектов, чем элементам 11—16 рядов. Обстоятельство это, тесно связанное с различием структур внешних электронных оболочек соответствующих ионов, может быть обобщено в виде следующего правила: теплоты образования аналогичных химических соединений катионов с 18-электронными или незаконченными внешними оболочками значительно ниже, чем катионов типа инертного газа с тем же зарядом и близким радиусом. Иллюстрирующим эту закономерность примером может служить приводимое ниже сопоставление теплот образования некоторых окислов (*ккал/г-экв*):[2-5]

	Na^+	Cu^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Zr^{4+}	Pb^{4+}	Rb^+	Tl^+	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
Радиус, Å	0,98	0,98	1,06	1,03	0,87	0,84	1,49	1,49	1,27	1,32	0,78	0,78
Структура внешней оболочки	8	18	8	18	8	18	8	18+2	8	18+2	8	16
Теплота образования	49,5	20	76	31	65,5	16,5	39,5	21	70,5	26	72	29

В своем подавляющем большинстве характеристичные окислы более или менее тугоплавки. Исключение представляют сравнительно немногие. Сюда относятся главным образом газообразная при обычных условиях CO_2, жидкие Cl_2O_7 и Mn_2O_7, твердые, но очень легкоплавкие RuO_4 (25) и OsO_4 (41 °C), а также легко возгоняющиеся N_2O_5 (32) и SO_3 (43 °C). Наиболее тугоплавки окислы Be, Mg, Ca, Zr, Hf и Th, точки плавления которых лежат в пределах 2500—3000 °C. Интересен скачок плавкости и летучести между CO_2 и SiO_2: первое из этих соединений возгоняется при —78, а второе плавится при 1723 °C и кипит при 2590 °C.[6-9]

Все характеристичные окислы элементов малых периодов бесцветны. Напротив, в больших периодах многие из них окрашены. Среди низших окислов элементов доля окрашенных еще значительно больше.

Отношение характеристичных окислов к воде видно из следующего сопоставления:

Отношение к воде	Характерно для
Растворение без заметного химического взаимодействия	Ru, Os
Химическое взаимодействие с образованием растворимых гидроокисей	щелочных и щелочноземельных металлов, B, C, N, P, As, S, Cr, Cl, Mn, Re
Химическое взаимодействие с образованием почти нерастворимых гидроокисей	Be, Mg, Sb, Sc, Y, La, лантанидов, актинидов
Практическое отсутствие химического взаимодействия и растворения	большинства остальных элементов

Гидроокиси, отвечающие окислам последнего типа, могут быть получены лишь косвенным путем. В воде почти все они (кроме теллуровой кислоты) практически нерастворимы. Гидраты окислов Cu^+, Ag^+, Au^+ и Hg^{2+} отщепляют воду уже при обычных условиях.[10]

Так как свойства гидроокисей были довольно подробно рассмотрены ранее (XIII § 3), ниже дается лишь краткое сопоставление их типов с перечислением тех элемеитов, для которых данные типы наиболее характерны. В сопоставленни учтены и производные важнейших низших окислов:

Валентность Э	Характерный тип гидроокиси	Химический характер гидроокиси		
		основной	амфотерный	кислотный
I	ЭОН	Cs, Rb, K, Na, Li, Tl (Cu), (Ag), (Au)	I	Br, Cl
II	$Э(OH)_2$	Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd(Hg)	Zn, Be, Pb, Sn	—
III	$Э(OH)_3$ / $HЭO_2$	La и лантаниды, Y, Sc, Ir, Rh, Fe, Bi, Tl	In, Al, Ga, Cr, Sb, Au	B, As, P, N
IV	$Э(OH)_4$ / $H_2ЭO_3$	Th, Hf, Zr, U, Ce	Ti, Pb, Sn, Pt, Te	Si, C, Ge, Se, S
V	$H_3ЭO_4$ / $HЭO_3$	Pa	Ta, Nb	V, Sb, As, P, N, I, Br, Bi
VI	$H_2ЭO_4$	—	U, Np, Pu	W, Mo, Cr, Te, Se, S, Mn, Re, Os, Ru
VII	$HЭO_4$	—	—	Mn, Tc, Re, Cl, I

Снизу вверх (или обратно) по каждой подгруппе периодической системы свойства характеристичных окислов и их гидратов изменяются в общем весьма закономерно. При этом уже из приведенного ниже сопоставления теплот образования (на связь) видно, что аналогами элементов малых периодов являются в данном случае именно члены 1—7 рядов аналогов, тогда как соответствующие представители 11—17 рядов отклоняются от общего хода изменения рассматриваемых величин:

$Э_2O$	$ЭO$	$Э_2O_3$	$ЭO_2$	$Э_2O_5$	$ЭO_3$	$Э_2O_7$
Li	Be	B	C	N		
71,5	71,5	51	24	1		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
49,5	72	67	55	36	16	—4,5
K Cu	Ca Zn	Sc Ga	Ti Ge	V As	Cr Se	Mn Br
43 20	76 41,5	75 43	56 33	37 22	23 7	13 ?

На то же указывают и химические свойства гидроокисей. Действительно, при переходе сверху вниз по каждому ряду аналогов наблюдается закономерное ослабление кислотиого и усиление основного характера высшей гидроокиси. Напротив, CuOH является основанием более слабым, чем NaOH (и LiOH), гидроокись магния имеет только основной характер, тогда как $Zn(OH)_2$ амфотерна [и по свойствам приближается к $Be(OH)_2$], кислотные свойства $Ga(OH)_3$ выражены сильиее, чем у $Al(OH)_3$. Для гидроокисей $H_2ЭO_3$ элемеитов IV группы имеем следующие значения констант диссоциации:

Э	C	Si	Ge
K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$

По значеиию K_1 германий «заскакивает» за кремиий. В V группе фосфорная и мышьяковая кислоты приблизительно равны по силе, как это видно из сопоставления их коистант диссоциации:

	K_1	K_2	K_3
H_3PO_4	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-13}$
H_3AsO_4	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-12}$

То же самое имеет место и в VI группе применительно к кислотам серной ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) и селеновой ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$), тогда как хромовая ($K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) много слабее их. Подобным же образом в VII группе близки по силе хлорная и бромная кислоты, а иодная является сравиительно слабой ($K = 3 \cdot 10^{-2}$). Все эти данные опыта находятся в полном согласии с основными положениями учения об электронных аналогах (VI § 4).[11–14]

Дополнения

1) Температуры, которые могут быть достигнуты сжиганием различных элементов в кислороде, схематически показаны на рис. XV-40. Как видно из него, максимальны они для циркония и бериллия. По окислам металлов имеется специализированный справочник *.

* Физико-химические свойства окислов. Под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1969. 455 с.

2) Из рис. XV-39 видна характерная особенность хода изменения теплот образования окислов по периодической системе: последовательный переход максимума от одновалентного (Li) к двухвалентным (Be, Mg, Ca) и затем трехвалентным (Y, La) элементам по мере повышения номера периода. Особенность эта связана, по-видимому, с объемными соотношениями. На их большое значение указывает также прямо противоположный ход изменения теплот образования окислов $Э_2O$ (Li_2O и др.) и $ЭO_2$ (CO_2 и др.) по мере увеличения радиуса Э (рис. XV-39). Действительно, если рассматривать и те и другие окислы как производные, отвечающие типу $АБ_2$ (т. е. $OЭ_2$ и $ЭO_2$), то оказывается, что в обоих случаях теплоты образования меняются однотипно, возрастая по мере увеличения отношения $R_А/R_Б$:

А	O^{2-}				C^{4+}	Si^{4+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}
Б	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	O^{2-}			
$R_А/R_Б$	1,69	1,34	0,99	0,89	0,11	0,30	0,49	0,66
Теплота образования (на связь), *ккал*	71,5	49,5	43	39,5	24	55	56	65,5

3) Интересный материал для оценки роли объемных соотношений дает сопоставление теплот образования соединений различных элементов с такими близкими по своей активности металлоидами, как хлор и кислород. Так как первый одно-, а второй двухвалентен, относительное число атомов металлоида в хлориде всегда вдвое больше, чем в отвечающем ему окисле. Как это обстоятельство сказывается на теплотах образования, видно из приводимого сопоставления их отношений (на *г-экв*) для хлоридов

Уменьшение радиуса Э →

Повышение валентности Э ↑

Уменьшение радиуса Э ↓	Li	Be	B	C
	1,37	0,78	0,68	0,27
	Na	Mg	Al	Si
	1,98	1,07	0,84	0,77
	K	Ca	Sc	Ti
	2,42	1,26	0,95	0,86
	Rb	Sr	Y	Zr
	2,67	1,40	1,03	0,89
	Cs	Ba	La	Hf
	2,80	1,54	1,19	0,90

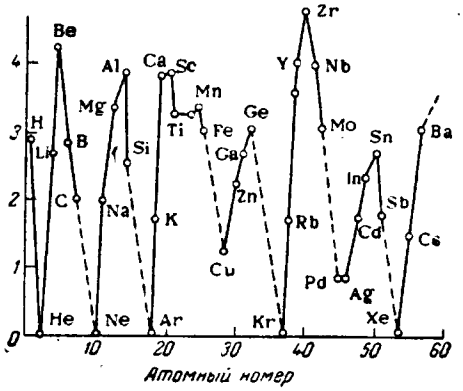


Рис. XV-40. Температуры сгорания элементов в кислороде (°K · 10^3).

и соответствующих окислов (*хлорид/оксид*): при переходе по каждому ряду аналогов снизу вверх, т. е. по мере уменьшения радиуса Э, имеет место все большее смещение теплот образования в пользу характеризующихся меньшими координационными числами окислов. То же самое, но в еще более резкой степени, наблюдается и при переходе слева направо по ряду одинаково построенных Э, у которых одновременно с уменьшением радиуса имеет место и возрастание валентности. Таким образом, объемные соотношения сказываются здесь в том, что по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса положительного иона происходит перемещение больших значений теплот образовании от хлоридов к окислам.

4) Подобным же образом изменяется отношение теплот образования *сульфид/оксид*:

Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	B	Al	La
0,75	0,93	1,19	1,05	1,05	0,39	0,58	0,72	0,77	0,80	0,19	0,43	0,66

В данном случае простейшие формулы веществ однотипны, но различны размеры анионов S^{2-} (1,74) и O^{2-} (1,32 Å). У 18-электронных катионов большую роль играют поляризационные взаимодействия в столь четкое влияние объемных соотношений уже не наблюдается (например, имеем 0,58 для Zn, 0,56 для Cd и 0,63 для Hg), а для Ag_2S и Ag_2O теплоты образования (7,6 и 7,3 *ккал/моль*) практически равны.

5) Как видно из рис. XV-41, для переходных элементов характерно довольно последовательное уменьшение теплот образовании однотипных окислов по мере заполнения *d*-оболочек в их атомах. Однако переход к законченной *d*-оболочке (Cu → Zn) сопровождается резким повышением теплоты образования.

6) Расчет формальных эффективных зарядов (§ 1 доп. 34) в молекулах некоторых летучих окислов приводит к следующим результатам:

	F_2O	Cl_2O	CO_2	NO_2	ClO_2	SO_2	SO_3	XeO_4
$E_Э$	2,32	1,43	1,68	1,96	1,54	1,42	1,71	1,76
δ_O	+0,12	−0,36	−0,22	−0,06	−0,30	−0,38	−0,20	−0,17
$\delta_Э$	−0,06	+0,18	+0,44	+0,12	+0,60	+0,76	+0,60	+0,68

Как видно из этих данных, полученные значения эффективных зарядов несравненно меньше задаваемых степенями окисления соответствующих атомов (например, +4 для углерода в CO_2).

7) На основе структуры $:N\equiv\dot{O}:$ (где $E_N = 1{,}90$ и $E_O = 2{,}18$) для молекулы окиси азота вычисляются значения $\delta = \pm 0{,}21$. Подобным же образом для молекулы $:C\overleftrightarrows O:$ (где $E_C = 1{,}25$ и $E_O = 2{,}67$) находим $\delta = \pm 0{,}09$ с минусом на атоме кислорода.

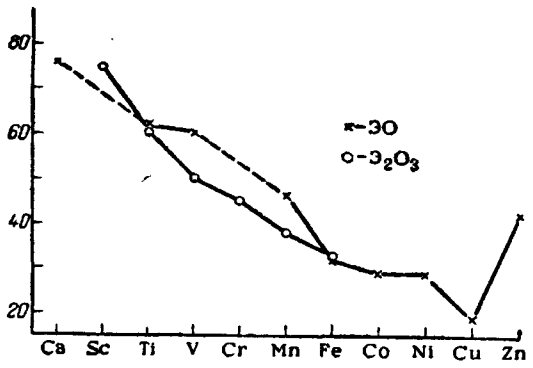


Рис. XV-41. Теплоты образования окислов переходных металлов (*ккал/г-экв*).

Вместе с тем установлено, что дипольный момент молекулы CO ($\mu = 0{,}11$) направлен от кислорода к углероду. Это кажущееся несоответствие обусловлено, по-видимому, неодинаковым значением обеих свободных электронных пар при формировании общего дипольного момента по схеме $2e \leftarrow C \rightarrow O \rightarrow 2e$: так как ядерный заряд углерода (6) меньше, чем у кислорода (8), частичный диполь $2e \leftarrow C$ перекрывает сумму двух остальных.

8) С относительной лабильностью свободной электронной пары атома углерода связана донорная функция молекулы CO, наиболее отчетливо проявляющаяся в образовании карбонильных соединений. Расчет молекул $Fe(CO)_5$ (где $E_{Fe} = 0{,}39$) и $Cr(CO)_6$ (где $E_{Cr} = 0{,}29$) на основе обратного распределения поля углерода ($E_C = 1{,}68$) с $\alpha = {}^2/_3$ дает такие результаты:

$$\overset{-0,85}{Fe}\ \overset{+0,35}{(C\equiv O)}_5\ \overset{-0,18}{} \qquad \overset{-0,66}{Cr}\ \overset{+0,33}{(C\equiv O)}_6\ \overset{-0,22}{}$$

При учете только акцепторной функции атомов Fe и Cr их заряды должны были бы быть соответственно 5− и 6−.

9) Так как структурные параметры молекул CO ($d = 1{,}13$ Å, $\kappa = 18{,}6$) и CO_2 ($d = 1{,}16$ Å, $\kappa = 16{,}0$) довольно сходны, не исключена близость характера их валентных связей (ср. X § 1 доп. 36). В пределе это привело бы к строению карбодиоксида по типу $:O\rightleftarrows C\overleftrightarrows O:$ (с использованием 3*s*- и 3*p*-уровней атома углерода). Расчет такой структуры ($E_C = 1{,}37$) дает $\delta_O = +0{,}03$ и $\delta_C = -0{,}06$.

10) Максимальное координационное число положительных ионов по отношению к кислороду, как правило, не превышает четырех. Поэтому обычным предельным типом гидроокисей многовалентных элементов является $H_nЭO_4$ (где $n = 1 \div 3$). Лишь в

очень немногих случаях координационное число по кислороду повышается до шести. Сюда относятся главным образом такие соединения, как $H_6[TeO_6]$ и $H_5[IO_6]$. Возможность их существования связана, вероятно, со сравнительно высокой деформируемостью соответствующих комплексообразователей (характеризующихся 18-электронными внешними оболочками) при довольно большом их объеме. Благодаря сочетанию обоих факторов тетраэдрическая конфигурация $ЭO_4$ становятся неустойчивой и переходят в пирамидальную. Это вызывает нарушение экранирования комплексообразователя и обусловливает возможность дальнейшего присоединения к нему ионов O_2^{2-} с конечным образованием отвечающей координационному числу шесть октаэдрической конфигурации. Так как заряд иона OH^- меньше, чем иона O^{2-}, по отношению к гидроксилу координационное число шесть встречается уже чаще. Еще значительно чаще встречается оно по отношению к нейтральным молекулам H_2O (в гидратированных ионах).

11) Помимо структурного типа ROH (ср. рис. V-13) и химической природы R, эффективные заряды атомов в гидроокисях зависят от характера распределения силовых полей (§ 1 доп. 33) и гидроксильного кислорода и центрального элемента. Ориентировочно наметить этот характер можно следующим образом.

Так как $E_{Na} < E_H < E_{Cl}$, даваемое кислотно-основной характеристикой соединений увеличение положительного заряда водорода по ряду

$$H—O—Na \qquad H—O—H \qquad H—O—Cl$$

указывает на обратное распределение поля гидроксильного кислорода. В пользу подобного же распределения поля центрального элемента говорит общее усиление кислотности по ряду структурных типов:

$$(HO)_4Э \qquad (HO)_3ЭO \qquad (HO)_2ЭO_2 \qquad HOЭO_3$$

Значения соответствующих показателей подвижности (α) неизвестны. Если условно принять $\alpha = {}^1/_8$ (как в предельных углеводородах), то для индивидуальных молекул высших гидроокисей элементов 3 периода получаются следующие результаты:

	$\overset{1}{H}O\overset{1}{Na}$	$(HO)_2\overset{1}{Mg}$	$(HO)_3\overset{1}{Al}$	$(HO)_4\overset{1}{Si}$	$(\overset{1}{H}O)_2\overset{2}{S}iO$	$(\overset{1}{H}O)_3\overset{2}{P}O$	$(\overset{1}{H}O)_2\overset{2}{S}O_2$	$\overset{1}{H}O\overset{2}{Cl}O_3$
$E_Э$	0,38	0,56	0,70	0,83	1,02	1,17	1,53	1,90
δ_H	+0,23	+0,27	+0,29	+0,33	+0,35	+0,37	+0,42	+0,47
δ_{O_1}	−1,01	−0,94	−0,83	−0,78	−0,67	−0,61	−0,46	−0,34
δ_{O_2}	—	—	—	—	−0,71	−0,60	−0,36	−0,13
$\delta_Э$	+0,78	+1,34	+1,62	+1,80	+1,35	+1,32	+0,80	+0,26

Как видно из этих данных, кислотно-основные свойства гидроокисей могут быть довольно четко соотнесены с эффективными зарядами атомов водорода и кислорода.

12) Аналогичный расчет молекулы $\overset{1}{H}O\overset{2}{N}O_2$ дает следующие значения эффективных зарядов: +0,48 (H), −0,32 (O_1), −0,11 (O_2), +0,06 (N). Судя по величинам δ_H и δ_O, азотная кислота должна была бы быть сильнее хлорной, тогда как в действительности она слабее.

Это кажущееся несоответствие обусловлено тем обстоятельством, что действительной диссоциирующей формой азотной кислоты является не HNO_3, а H_2NO_4 (IX § 3 доп. 56). Расчет последней ($E_N = 1{,}76$) дает +0,44 (H), −0,41 (O_1), −0,26 (O_2), +0,17 (N), т. е. азотная кислота располагается около серной.

13) Последующее уточнение расчета гидроокисей показало, что для гидроксильного кислорода правильнее брать $\alpha = {}^1/_8$, а для центрального элемента — $\alpha = 1$. Принципиальных изменений в общий ход рассматриваемых величин такое уточнение не вносит, но на его основе может быть достигнуто полуколичественное согласие расчетных и экспериментальных показателей кислотности разнообразных по составу и строению гидроокисей.

14) Образование *перекисных* производных в малых периодах более или менее характерно лишь для некоторых элементов. В больших периодах оно гораздо

характернее для членов левой подгруппы той или иной группы, чем для членов ее правой подгруппы. Рост устойчивости перекисей по подгруппе обычно наблюдается сверху вниз.

§ 5. Соли кислородных кислот. На сопоставлении друг с другом различных солей со сложными анионами может быть особенно наглядно прослежено громадное значение структурного типа химических соединений. При его одинаковости характеризующиеся им изоструктурные вещества одного и того же класса часто оказываются весьма близкими друг к другу по многим свойствам, несмотря на наличие в их составе совершенно различных элементов.

Например, для кислот типа HXY_4 характерна малая растворимость солей цезия. Как показывает приводимое ниже сопоставление, изменение химической природы X и Y лишь сравнительно слабо сказывается на соответствующих величинах (в *моль/л* H_2O при обычных условиях):

$CsClO_4$	$CsMnO_4$	$CsReO_4$	$CsIO_4$	$CsBF_4$	$CsAuCl_4$
0,07	0,01	0,02	0,07	0,05	0,02

Подобным же образом малая растворимость солей Ba^{2+} оказывается характерной для кислот типа H_2EO_4 при самых разнообразных центральных атомах (S, Cr, Mo, W, Se, Mn, Re, Fe, Ru, Os). В обоих случаях определяющим для рассматриваемого свойства является не столько химический характер элементов, входящих в состав аниона, сколько его структурный тип.[1,2]

Наличие сильно выраженного влияния структурного типа позволяет рассматривать некоторые свойства производных того или иного сложного аниона как до известной степени типовые. Зная их, обычно можно получить приблизительное представление также о соответствующих свойствах аналогичных солей других сходно построенных анионов. В частности, это относится к солям H_2SO_4, H_2CO_3, HNO_3 и изоструктурных им кислот.[3–5]

Нормальные (средние) *сульфаты* большей частью хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в спирте и других органических растворителях. Малая растворимость в воде характерна главным образом для производных наиболее объемистых двухзарядных катионов Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} и Ra^{2+}. Труднорастворимы также сульфаты Ca^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Th^{4+}, La^{3+} и некоторых лантанидов. Характерным для многих сернокислых солей является уменьшение их растворимости при нагревании.

Без воды кристаллизуются сульфаты K, Rb, Cs, Ag, Hg, Tl, Sr, Ba, Ra, Pb, Sb, Bi, а соли остальных металлов выделяются обычно в виде кристаллогидратов того или иного состава. При этом для ряда двухвалентных катионов (Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) характерно образование изоморфных друг другу кристаллогидратов типа $ЭSO_4 \cdot 7H_2O$ (т. н. купоросов). Напротив, $CuSO_4$ присоединяет лишь 5 молекул кристаллизационной воды, $CaSO_4$ — лишь 2 молекулы и т. д.

Почти все выделяющиеся обычно в виде кристаллогидратов сернокислые соли могут быть получены и в безводном состоянии. При нагревании они обычно разлагаются еще до достижения точки плавления. Исключение представляют соли щелочных металлов, плавящиеся около 1000° С без разложения.

Ионизация сульфатов в растворах сильно зависит от типа соли и может быть охарактеризована следующими обобщенными значениями констант диссоциации: $2 \cdot 10^{-1}$ для $M^{I}SO_4^-$, $5 \cdot 10^{-3}$ для $M^{II}SO_4$ и $2 \cdot 10^{-4}$ для $M^{III}SO_4^+$. Таким образом, в более или менее крепких растворах сульфаты диссоциированы не полностью.

Склонность к вхождению во внутреннюю сферу комплексных соединений для иона SO_4^{2-} не особенно характерна. Поэтому сульфатные ацидо-комплексы, как правило, непрочны и в разбавленных растворах сильно диссоциированы. Исключение представляют лишь немногие, например $K_3[Ir(SO_4)_3]$, свежеприготовленный раствор которого не дает осадка с ионом Ba^{2+}. Важнейшие структурные типы сульфатных ацидокомплексов сопоставлены ниже:

Валентность Э	Общая формула (по анализу)	Известны для
II	$M_2[Э(SO_4)_2]$	Be, Mg, Ca, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb
III	$M[Э(SO_4)_2]$	Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Sb, La и лантанидов, Ir, Au, Bi, U
IV	$M_3[Э(SO_4)_3]$	Sc, Cr, Y, La, Ir, Tl, Bi
	$M_2[Э(SO_4)_3]$	Zr, Th, Sn, Pb, U
	$M_4[Э(SO_4)_4]$	Zr, Ce, Th, U, Pu
	$M_6[Э(SO_4)_5]$	Ce, U
	$M_8[Э(SO_4)_6]$	Th

Среди комплексных сульфатов интересны две большие группы — шенитов и квасцов, все члены каждой из которых изоморфны друг с другом. Шенитам отвечает структурный тип $M_2[Э(SO_4)_2]\cdot 6H_2O$, а квасцам — $M[Э(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$.[6–8]

Из нормальных *карбонатов* растворимы в воде лишь производные щелочных металлов, NH_4^+ и Tl^+. При этом растворимость углекислых солей Li^+ и Tl^+ уже сравнительно невелика (и у первой из них при нагревании уменьшается). Наиболее труднорастворимы карбонаты Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Pb^{2+}.

При реакциях ионного обмена осадки средних солей H_2CO_3 образуются лишь тогда, когда растворимость их значительно меньше, чем соответствующих гидроокисей. Это имеет место главным образом для ионов 2 ряда аналогов (Ca^{2+} — Ba^{2+}), а также Ag^+, Pb^{2+}, Mn^{2+} и Cd^{2+}. Остальные катионы при взаимодействии с растворимыми карбонатами дают либо основные соли (большинство), либо даже свободные гидроокиси (например, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}). Для ряда катионов (например, многих трехвалентных) нормальные карбонаты вообще не могут быть получены, так как они термически неустойчивы уже при обычных условиях.

Образование кристаллогидратов для углекислых солей мало характерно, и они известны лишь у производных сравнительно немногих элементов (главным образом Na). При нагревании безводных карбонатов они, как правило, разлагаются еще до достижения точки плавления. Исключение представляют соли щелочных металлов, плавящихся около 800 °С, и Tl_2CO_3 (т. пл. 273 °С). Как видно из приводимой сводки, комплексные карбонаты определенного состава типичны лишь для сравнительно немногих элементов. Растворимость этих комплексов выше, чем у нормальных карбонатов их комплексообразователей.[9, 10]

Валентность Э	Общая формула (по анализу)	Известны для
II	$M_2[Э(CO_3)_2]$	Be, Mg, Ca, Co, Ni, Cu
III	$M[Э(CO_3)_2]$	Sc, Y, La и лантаиндов
IV	$M_6[Э(CO_3)_5]$	Th, Ce

Область существования *нитратов* шире, чем карбонатов, но уже, чем сульфатов. Для некоторых катионов, особенно легко окисляющихся (например, Cr^{2+}) или многовалентных (например, Ta^{5+}), сульфаты еще

известны, тогда как нормальные нитраты уже не могут быть получены. С другой стороны, азотнокислые соли многих катионов (например, ряда трехвалентных), вообще не дающих нормальных карбонатов, оказываются вполне устойчивыми.

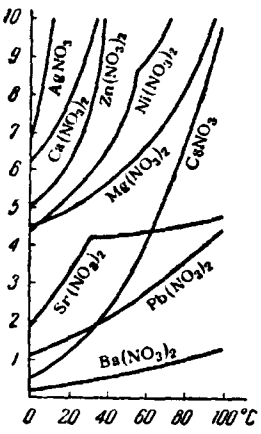


Рис. XV-42. Растворимость некоторых нитратов (*моль/л* H_2O).

Все нитраты элементарных катионов хорошо растворимы в воде, причем повышение температуры ведет обычно к сильному увеличению растворимости (рис. XV-42). При упаривании растворов лишь сравнительно немногие азотнокислые соли (Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Ba, Pb) выделяются в безводном состоянии. Производные большинства двухвалентных катионов кристаллизуются с 4—6, а трехвалентных — с 9 молекулами воды. На воздухе почти все эти кристаллогидраты легко расплываются. Напротив, кристаллизующиеся без воды нитраты негигроскопичны (кроме $NaNO_3$).

При нагревании безводных азотнокислых солей их термический распад обычно наступает еще до достижения точки плавления. Исключение представляют лишь немногие. Сюда относятся нитраты Ag^+ и Tl^+ (температуры плавления около 200 °С), щелочных металлов (около 300—400 °С) и щелочноземельных металлов (около 600 °С). Как уже отмечалось ранее (IX § 3), характер термического распада нитратов сильно зависит от химической природы катиона.[11]

Вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений для иона NO_3^- мало характерно. Поэтому нитратные ацидо-комплексы известны для сравнительно немногих элементов и в растворе, как правило, легко распадаются на отдельные составляющие ионы. Важнейшие их типы сопоставлены в приводимой таблице. Из приведенного сопоставления видно, что комплексообразователями в данном случае обычно являются сравнительно объемистые катионы.[12–14]

Валентность Э	Общая формула (по анализу)	Известны для
I	$M[Э(NO_3)_2]$	H, Ag
	$M_2[Э(NO_3)_3]$	H, Ag
II	$M_2[Э(NO_3)_4]$	Mg, Ba, Pb, Hg
III	$M[Э(NO_3)_4]$	Au, Al
	$M_2[Э[NO_3)_5]$	Tl, In, La и лантанидов
	$M_3[Э(NO_3)_6]$	Au, Ce
IV	$M[Э(NO_3)_5]$	Th
	$M_2[Э(NO_3)_6]$	Ce, Th, Pu

Как показывает весь изложенный в данном разделе материал, периодический закон Д. И. Менделеева может служить основой для систематики свойств не только атомов, но и ионов. Многие наблюдающиеся при этом неясности и пробелы обусловлены, вероятно, недостаточностью наших фактических знаний. С другой стороны, намечается ряд вопросов, ответы на которые будут, по-видимому, получены лишь в результате дальнейшего развития теоретических представлений. Например, непонятно, почему для Cr и Mn нехарактерны соответственно четырех- и пятивалентное состояния, почему высшие валентности менее характерны для Ag, чем для Cu и Au, и т. д.

Дополнения

1) Если у двух изоструктурных веществ одновременно имеет место равенство общего числа электронов, то такие (т. н. изостерные) соединения часто оказываются

особенно близкими друг к другу по ряду физических свойств. Примерами могут служить N_2O и CO_2 (по 22 электрона), CO и N_2 (по 14 электронов), SiC и AlN (XII § 2 доп. 60) и т. д. Для первых двух пар некоторые физические константы сопоставлены ниже:

	N_2O	CO_2	CO	N_2
Температура плавления, °C	−91	−57 (давл.)	−205	−210
Температура кипения, °C	−89	−78	−191	−196
Критическая температура, °C	+37	+31	−139	−147
Критическое давление, *ат*	72	73	35	34
Растворимость в воде при 0 °C (по объему)	1,3	1,7	0,035	0,024

Подобное же близкое сходство показывает и ряд других физических констант рассматриваемых изостерных соединений. Вместе с тем было установлено, что жидкие N_2 и O_2 обладают ограниченной взаимной растворимостью (например, при 77 °K равновесные фазы содержат 91 и 4,4 мол.% озона), тогда как жидкие CO и O_2 смешиваются в любых соотношениях (образуя сильно детонирующие смеси).

2) Иногда внешне изоструктурные вещества оказываются существенно различными по внутренней структуре и свойствам. Хорошим примером может служить сопоставление $(CH_3)_3NO$ (X § 2 доп. 48) и F_3NO (IX § 3 доп. 63). Молекулы триметиламинооксида весьма полярны ($\mu = 4{,}9$) и образуют в совокупности твердое вещество (т. пл. 96 °C). Напротив, молекулы трифторнитроксида почти неполярны ($\mu = 0{,}04$) и в совокупности образуют газ (т. кип. −85 °C). Различие обусловлено разным характером связи между азотом и кислородом:

$$(CH_3)_3N\longrightarrow\ddot{O}: \qquad F_3N{=}\ddot{O}$$

Первое соединение является производным четырехковалентного азота, а второе — пятиковалентного (ср. VI § 3 доп. 12).

3) Переход от кислородной кислоты к ее аниону обычно сопровождается выравниванием ядерных расстояний Э — O. Например, в $HONO_2$ имеем d(N—OH) = 1,41 и d(N=O) = 1,21 Å, а в ионе NO_3^- имеем d(NO) = 1,22 Å (IX § 3 доп. 45). Как видно из этих данных, при отщеплении протона простая связь N—OH переходит в двойную N ≤ O, т. е. центральный атом акцептирует освободившуюся электронную пару кислорода на свой ближайший свободный энергетический уровень (в данном случае — 3*p*). Наиболее отчетливо такое акцептирование электронных пар на высокие энергетические уровни центрального элемента проявляется при образовании карбонилов металлов (ср. XIV § 3 доп. 79).

4) Приводимые ниже формальные эффективные заряды в некоторых свободных анионах рассчитаны на основе структур с переносом зарядов на центральный атом и двойными связями всех атомов кислорода ($E_O = 2{,}09$):

	NO_3^-	PO_2^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	SO_3^{2-}	SeO_3^{2-}	TeO_3^{2-}
$E_Э$	1,90	1,26	1,44	1,30	1,14	1,25	0,88	1,11	1,03	0,91
δ_O	−0,10	−0,50	−0,37	−0,47	−0,59	−0,50	−0,82	−0,61	−0,68	−0,79
$\delta_Э$	−0,70	+0,50	+0,11	+0,41	+0,77	−0,50	+0,46	−0,17	+0,04	+0,37

	ClO_4^-	MnO_4^-	SO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}	TeO_6^{6-}	IO_6^{5-}	XeO_5^{4-}
$E_Э$	1,82	1,27	1,40	1,00	1,30	1,04	0,72	0,88	1,10	1,35
δ_O	−0,14	−0,49	−0,40	−0,71	−0,47	−0,67	−0,98	−0,82	−0,62	−0,37
$\delta_Э$	−0,44	+0,96	−0,40	+0,84	−0,12	−0,32	−0,08	−1,08	−1,28	−1,78

Как видно из приведенных данных, расчетные эффективные заряды центральных атомов не только гораздо ниже задаваемых их степенями окисления (например, +5 для N в NO_3^-), но часто имеют даже обратные знаки.

5) Наличие аналогичного акцептирования электронных пар свободными энергетическими уровнями центрального атома характерно, по-видимому, не только для анионов кислородных кислот. Например, плоская структура карбамида (рис. X-16) при сильно укороченном (1,35 Å) против обычного (1,47 Å) ядерном расстоянии N—C говорит в пользу строения молекулы по типу $O{=}C(\leftarrow NH_2)_2$ с додецетом электронов при атоме углерода.

6) У ш е н и т о в в качестве комплексообразователя могут фигурировать Mg, Cd и члены 5—12 рядов четвертого периода (V — Zn), т. е. двухвалентные катионы, радиусы которых лежат в сравнительно узком интервале 0,72 Å (V^{2+}) — 1,03 Å (Cd^{2+}). Входящие в состав шенитов одновалентные катионы — K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ и NH_4^+ — также имеют близкие радиусы: от 1,33 Å для K^+ до 1,65 Å для Cs^+. Так как молярная растворимость шенитов значительно меньше, чем у отдельных входящих в их состав солей, все они могут быть получены простым смешиванием достаточно крепких растворов этих солей. Наименьшей растворимостью отличаются производные Ni^{2+}, с одной стороны, и Tl^+ — с другой, наибольшей соответственно производные Cd^{2+} и Cs^+. При повышении температуры растворимость всех шенитов сильно возрастает. В разбавленных растворах они почти полностью диссоциированы на отдельные составляющие ионы.

7) К в а с ц ы отвечают структурному типу $M[Э(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$ и производятся от трехвалентных катионов, радиусы которых лежат в пределах 0,57 Å (Al^{3+}) — 0,92 Å (In^{3+}). В периодической системе образующие квасцы элементы располагаются довольно закономерно. Сюда относятся Al, Ga, In (III группа), Ti, V, Cr, Mn, Fe (5—8 ряды аналогов четвертого периода) и Co, Rh, Ir (9 ряд). В качестве одновалентных катионов в состав квасцов могут входить Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+. Наибольшей устойчивостью отличаются цезиевые квасцы, наименьшей — натриевые. Последние для большинства перечисленных выше комплексообразователей вообще не могут быть получены. Иногда то же относится, по-видимому, и к производным Tl^+, K^+ и NH_4^+. Например, квасцы Ti^{3+} известны только для Rb^+ и Cs^+. Растворимость квасцов при обычных условиях в большинстве случаев сравнительно невелика. Поэтому они могут быть легко получены из отдельных составляющих солей. По ряду Na^+ — Cs^+ растворимость квасцов быстро уменьшается, а влияние химической природы Э сказывается сравнительно слабо, как это показывают приводимые ниже в качестве примеров данные (в *моль/л* H_2O при 25 °C):

	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl
$M[Al(SO_4)_2]12H_2O$	1,78	0,28	0,053	0,014	0,39	0,18
	Al	Ga	In	V	Cr	Fe
$Cs[Э(SO_4)_2]12H_2O$	0,014	0,043	0,17	0,021	0,015	0,045

При повышении температуры растворимость квасцов очень сильно увеличивается. В разбавленных растворах они почти полностью диссоциированы на отдельные составляющие ионы.

8) Зависимость устойчивости квасцов от радиусов $Э^{3+}$ и M^+ можно хорошо проследить на комплексных сульфатах Ga^{3+} (0,62 Å), In^{3+} (0,92 Å) и Tl^{3+} (1,05 Å). Для первого из этих элементов квасцы могут быть получены по всему ряду одновалентных катионов: K^+ (1,33) — NH_4^+ (1,43) — Rb^+ (1,49) — Cs^+ (1,65 Å). Напротив, Tl^{3+} квасцов вообще не образует и для него известны лишь кристаллогидраты состава $M[Tl(SO_4)_2]\cdot 4H_2O$. У занимающего промежуточное положение In^{3+} квасцы являются устойчивой формой лишь для Cs^+. В качестве метастабильной фазы они могут быть получены для Rb^+ и NH_4^+, а с K^+ не образуются. Таким образом, устойчивость квасцов при однотипной структуре внешней электронной оболочки $Э^{3+}$ возрастает по мере уменьшения (конечно, лишь до известного предела) его радиуса и увеличения радиуса M^+.

Повышение температуры благоприятствует возникновению более бедных водой кристаллогидратов. Напротив, при пониженных температурах удается выделить литиево-алюминиевые квасцы.

9) При осаждении карбонатов приведенных в сводке элементов достаточно концентрированными растворами углекислых щелочей первоначально выпадающий осадок нередко вновь растворяется в избытке осадителя. Особенно это относится к Ag^+, Sc^{3+}, Y^{3+} и Th^{4+}. Из подобных растворов комплексные карбонаты могут быть получены в виде хорошо образованных кристаллов.

10) Большое сходство с карбонатами (по растворимости солей, их устойчивости и т. д.) проявляют во многих случаях соответствующие *сульфиты*. Однако склонность к вхождению во внутреннюю сферу комплексов выражена у ионов SO_3^{2-} значительно сильнее, чем у ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-}. В связи с этим комплексные сульфиты, как правило, весьма прочны и в растворе на отдельные составляющие ионы почти не распадаются. Их главнейшие изученные типы сопоставлены в приводимой сводке.

Валентность Э	Общая формула (по анализу)	Известны для
I	$M[ЭSO_3]$	Ag, Cu
	$M_3[ЭSO_3)_2]$	Au, Ag
II	$M_2[Э(SO_3)_2]$	Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Pt, Rh
	$M_6[Э(SO_3)_4]$	Pd, Pt, Ni
III	$M_3[Э(SO_3)_3]$	Co, Rh, Ir
	$M_5[Э(SO_3)_4]$	Au
IV	$M_4[Э(SO_3)_4]$	U, Th

Как видно из ее данных, сульфитные комплексы наиболее характерны для членов 9—12 рядов аналогов и некоторых их ближайших соседей (Fe, Mn). Особый интерес представляет несколько необычный по составу комплекс $(NH_4)_9[Fe(SO_3)_6]$, получаемый в виде прекрасно образованных оранжевых кристаллов. Возможно, что на самом деле его строение следует формулировать иначе, а именно как $(NH_4)_3[Fe(SO_3NH_4)_6]$.

Образование сульфитных комплексов протекает иногда весьма энергично. Например, реакция по схеме $HgO + 2K_2SO_3 + H_2O = K_2[Hg(SO_3)_2] + 2KOH$ идет с сильным разогреванием жидкости. Из полученного раствора ртуть не осаждается не только щелочами, но и карбонатами, фосфатами и т. д. По-видимому, комплексная связь осуществляется в подобных случаях между центральным атомом и с е р о й сульфитного аниона.

11) Особый интерес представляют безводные нитраты металлов, способные под уменьшенным давлением возгоняться без разложения. Типичными их примерами могут служить $Cu(NO_3)_2$ (XIII § 2 доп. 139), $Sn(NO_3)_4$ (X § 6 доп. 59) и $Ti(NO_3)_4$ (X § 7 доп. 39). Во всех них связь между металлом и каждой из групп NO_3 осуществляется д в у м и атомами кислорода.

12) Из комплексных нитратов особенно характерны прекрасно кристаллизующиеся комплексы тория типа $M_2[Th(NO_3)_6]$. Интересно, что отвечающие ему соли щелочных металлов не содержат кристаллизационной воды, а все производные щелочноземельных выделяются с 8 молекулами H_2O. Это обстоятельство позволяет думать, что кристаллизационная вода связана с двухвалентным катионом соли и последней отвечает формула $[M(OH_2)_8][Th(NO_3)_6]$. Аналогичную структуру имеют, по-видимому, и соответствующие производные церия.

13) Помимо перечисленных выше, для нитратных ацидо-комплексов весьма характерен более сложный тип $M^{II}_3[Э^{III}(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$. В качестве трехвалентного катиона-комплексообразователя выступают главным образом Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, а в качестве двухвалентного катиона внешней сферы — Mg, Mn, Co, Ni, Zn. Образованием прекрасно кристаллизующихся солей этого типа пользуются иногда при отделении друг от друга членов семейства лантанидов. Структура их отвечает, вероятно, формуле $[M(OH_2)_8]_3[Э(NO_3)_6]_2$.

14) В противоположность NO_3^- для иона NO_2^- вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений весьма характерно. В связи с этим *нитритные* ацидо-комплексы, как правило, прочны и в растворе на отдельные составляющие ионы почти не распадаются. Важнейшие их типы сопоставлены в приводимой сводке.

Валентность Э	Общая формула (по анализу)	Известны для
I	$M[Э(NO_2)_2]$	Ag
II	$M[Э(NO_2)_3]$	Sr, Ba, Pb, Cd, Hg
	$M_2[Э(NO_2)_4]$	Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Pd, Pt
	$M_3[Э(NO_2)_5]$	Hg, Cu
	$M_4[Э(NO_2)_6]$	Ni, Fe, Cu, Pb
III	$M_2[Э(NO_2)_5]$	Os, Ru, лантанидов
	$M_3[Э(NO_2)_6]$	Co, Rh, Ir, Ru, Bi, Y, La

Помимо приведенных в таблице, для комплексных нитритов характерны некоторые смешанные соли, особенно типов $M^I_3M^{II}[Ag(NO_2)_6]$ и $M^I_2M^{II}[Э(NO_2)_6]$, где M^I — щелочной металл, M^{II} — щелочноземельный металл или Pb^{2+}, а Э — Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}.

XVI

Атомное ядро

Как уже отмечалось (III § 2), первоначальным толчком для развития теории строения атомов послужило открытие радиоактивности. Однако само это явленне, в противоположность обычным химическим процессам, на основе атомных моделей истолковано быть не могло.

Неоднпаковая применнмость атомных моделей в обоих случаях обусловлена коренным отличием радиоактивного распада от обычных хнмнческнх реакцнй. Еслн последние связаны с изменениями во внешних слоях атомов, то радиоактивный распад представляет собой процесс, протекающий в атомном ядре.

Очевидно, что создаиие общей теории строения атомиых ядер и характериых для них реакций означало бы огромное дальнейшее углубленне науки о веществах и их превращениях. Такая теория еще не создана, но в настоящее время происходит быстрое развнтие этой новой области наукн — *ядерной химии.* По ядерной хнмии имеются обзорная статья * и ряд монографий **.

§ 1. Естественная радиоактивность. Уже в блнжайшие годы после открытия радиоактивностн (1896 г.) было обнаружено, что она характерна не только для урана, но и для некоторых других тяжелых элементов (Th, Ra, Po и др.). Дальнейшее изучение вопроса на протяжении первой четверти текущего столетия показало, что радиоактивный распад является процессом сложным, протекающим в большинстве случаев через несколько последовательных стадий и связанным с образованием ряда промежуточных продуктов.

Методика изучения радноактивных явлений основана главным образом на иекоторых эффектах, вызываемых альфа-(α), бета-(β) и гамма-(γ)нзлучением. Сюда относится прежде всего фосфоресценция многих твердых веществ (в частности, крнсталлнческого ZnS). Если одним из них покрыть, например, картон и затем приблизить к последнему радиоактивный препарат, то в темной комнате ясно иаблюдается свечение такого экрана. При помощи лупы или мнкроскопа с небольшим увеличеиием легко заметить, что свечение слагается в основном из

---

* Лаврухниа А. К., Успехн химнн, 1958, № 5, 517.

** Гайсинскнй М. Н. Ядериая химия и ее приложения. Пер. с франц. М., Издатинлит, 1961. 747 с.

Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж. Ядериая хнмня и радиохимия. Пер. с англ., под ред. В. И. Гольданского и Б. Г. Дзантиева. М., «Мир», 1967. 567 с.

Старик И. Е. Осиовы раднохимии. Изд. 2-е Л., «Наука», 1969. 647 с.

Вдовенко В. М. Современиая радиохнмия. М., Атомиздат, 1969. 543 с.

Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. М., «Хнмия», 1972. 592 с.

отдельных вспышек (сцинтилляций), обусловленных ударами о вещество экрана α-частиц. Особенно удобно наблюдать сцинтилляции при пользовании спинтарископом, конструкция которого показана на рис. XVI-1 (*А* — радиоактивное вещество, *Б* — экран, *В* — увеличительное стекло). Сами по себе сцинтилляции являются наиболее наглядным доказательством реальности существования атомов (ср. III § 1).[1]

В основе другого метода лежит действие радиоактивного излучения на фотографическую пластинку. Большое значение имеет при этом использование сравнительно толстых светочувствительных слоев, позволяющих получать снимки всего пути заряженных частиц.

Очень широкое применение при изучении радиоактивных явлений находит метод конденсационной камеры (III § 2). Его усовершенствование путем наложения на камеру магнитного поля открыло возможность не только регистрации путей заряженных частиц, но и точного установления их природы.

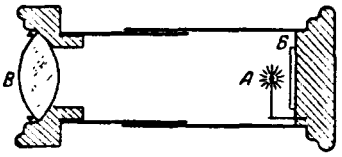


Рис. XVI-1. Спинтарископ.

Наконец, чаще всего используемый метод основан на непосредственном учете ионизации воздуха под действием радиоактивного излучения (III § 2). Так как при помощи электрических приборов может быть обнаружено наличие даже очень слабой ионизации, этот последний метод является весьма чувствительным.[2, 3]

Ионизирующее действие α-лучей проявляется много сильнее, чем β-лучей, а последних — много сильнее, чем γ-лучей (в соотношении приблизительно 100 000 : 1000 : 1). Напротив, способность проникать сквозь различные вещества выражена сильнее всего у γ-лучей. Так, α-лучи нацело задерживаются листочком алюминия толщиной лишь 0,1 *мм*, для полного поглощения β-лучей необходим уже слой Al толщиной 5 *мм*, тогда как γ-лучи такой алюминиевой пластинкой почти не задерживаются. Пользуясь этим обстоятельством, а также различным поведением α,- β- и γ-лучей в электрическом или магнитном поле (III § 2), можно выделить каждый из видов радиоактивного излучения и изучить его в отдельности.[4—10]

Альфа-лучи представляет собой поток α-частиц, т. е. ядер гелия (He^{2+}), характеризующихся массовым числом 4 и положительным зарядом 2. Одновременно с вылетом α-частицы («гелиона») исходный атом теряет также два электрона из внешней оболочки. На основе наблюдения сцинтилляций было вычислено, что 1 *г* чистого радия ежесекундно выбрасывает 37 млрд. α-частиц. При всей громадности этого числа оно отвечает ежесекундному распаду лишь одного атома радия из каждых 72 млрд., имеющихся в наличии.

Активность, равную 37 млрд. распадов в 1 *сек*, обычно принимают за единицу радиоактивности под названием «кюри» (*с*). Под названием «резерфорд» (*rd*) была предложена более удобная единица — 1 млн. распадов в 1 *сек*.

Путем изучения отклонений α-частиц в электрическом и магнитном полях удалось установить, что они выбрасываются ядрами радиоактивных атомов с начальной скоростью до 20 тыс. *км/сек*. Для сравнения интересно отметить, что начальная скорость выпускаемого современным орудием снаряда обычно не превышает 2 *км/сек*.

Кинетическая энергия α-частицы в десятки миллионов раз больше энергии молекулы газа при обычных условиях. Если бы α-частица не встречала препятствий, она могла бы за две секунды облететь вокруг земного шара. Однако в действительности на своем пути она испыты-

вает множество столкновений с молекулами газов воздуха. В результате этих столкновений десятки тысяч молекул подвергаются ионизации, а сама α-частица быстро теряет скорость. Как видно из рис. XVI-2, наибольшую ионизацию воздуха она производит в конце своего пути.

Опыт показывает, что нормальная длина пробега α-частицы в воздухе составляет 2,6—8,6 *см* (при 15°С и 760 *мм рт. ст.*). При прочих равных условиях она приблизительно пропорциональна третьей степени их начальной скорости.

Весьма важно то обстоятельство, что для подавляющего большинства α-частиц, испускаемых каким-либо определенным радиоактивным веществом, длина пробега является величиной постоянной. Это дает возможность пользоваться ею для характеристики радиоактивных элементов. Например, радий может быть охарактеризован длиной пробега испускаемых им α-частиц, равной 3,31 *см*, торий — равной 2,59 *см*,



Рис. XVI-2. Ионизация воздуха α-частицей.

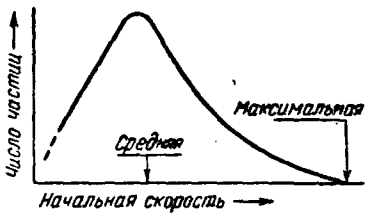


Рис. XVI-3. Распределение скоростей β-частиц.

и т. д. В плотных средах пробег α-частицы обычно не превышает 0,1 *мм*.[11, 12]

Закончив свой полет, выброшенное в виде α-частицы ядро гелия присоединяет два электрона и превращается в нейтральный атом. Каждый грамм радия (вместе с продуктами своего распада) дает ежегодно около 0,16 $см^3$ гелия. Поэтому радиоактивные минералы обычно содержат гелий, иногда в значительных количествах (до нескольких литров на килограмм).

Бета-лучи представляют собой поток электронов, выбрасываемых ядрами радиоактивных атомов. В противоположность α-лучам они даже при происхождении от одного и того же радиоактивного элемента имеют различные начальные скорости (рис. XVI-3): от сравнительно небольших до некоторой максимальной, которая может быть очень велика (почти до 300 000 *км/сек*). Длина пробега в воздухе выбрасываемых при радиоактивном распаде β-частиц доходит до 100 *см*.

Подобно β-лучам, γ-излучение радиоактивного атома тоже не однородно. Сами γ-лучи во всем подобны рентгеновским (III § 3), но обычно имеют еще меньшие длины волн. Для их числовой характеристики часто пользуются т. н. Х-единицами. Каждая из таких икс-единиц равна 10^{-11} *см*, т. е. представляет собой тысячную долю ангстрема.[13, 14]

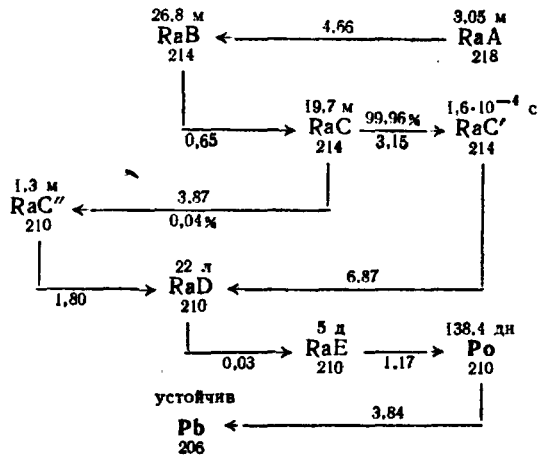
Основной единицей измерения энергии радиоактивного излучения является электрон-вольт (*эв*), т. е. энергия, приобретаемая электроном при прохождении им ускоряющего поля с напряжением в 1 *в*. Электрон-вольт соответствует $1{,}6 \cdot 10^{-12}$ *эрг* на одну частицу или фотон и 23,06 *ккал* на их грамм-молекулярное число ($6{,}02 \cdot 10^{23}$). Значительно чаще приходится применять в миллион раз бо́льшую единицу — мегаэлектрон-вольт (*Мэв*).

Уже вскоре после открытия радия было замечено, что все находящиеся поблизости от него вещества сами становятся радиоактивными.

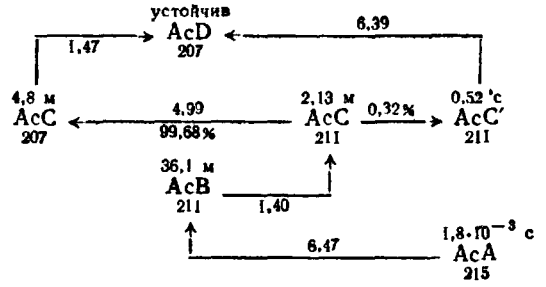
ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИО

Группы периодической системы	III	IV	V	VI
Положительный заряд ядра	81	82	83	84

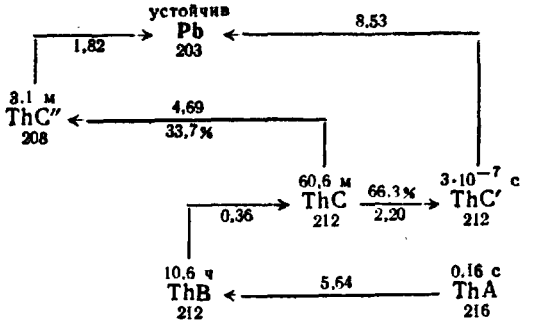
Ряд урана



Ряд актиния

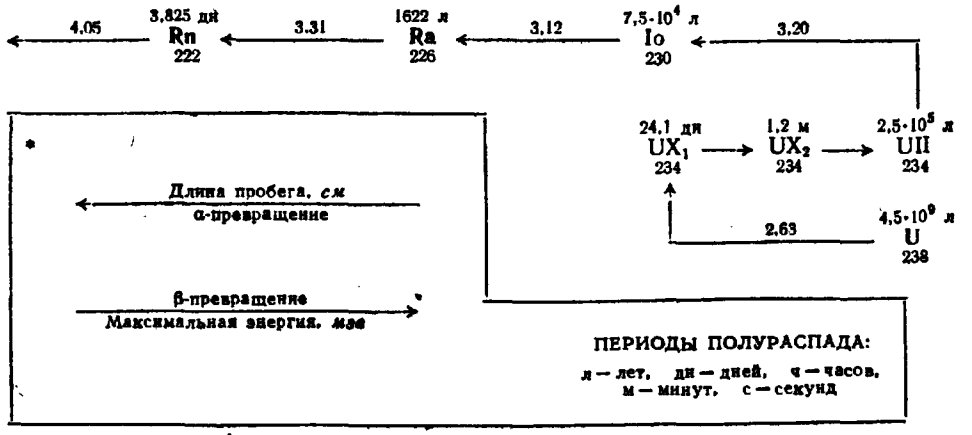


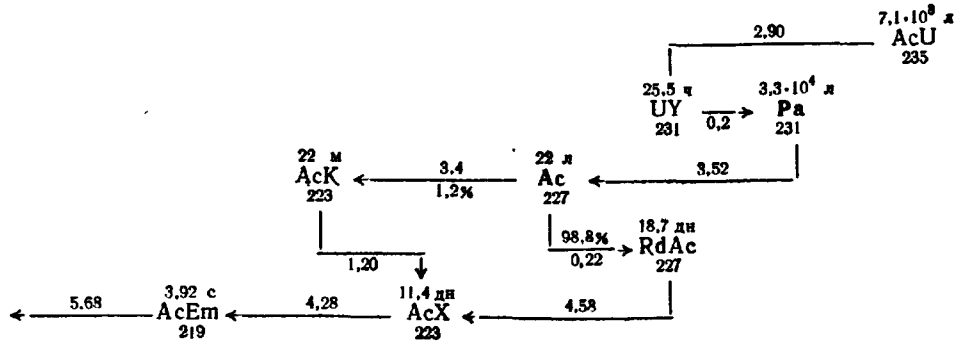
Ряд тория

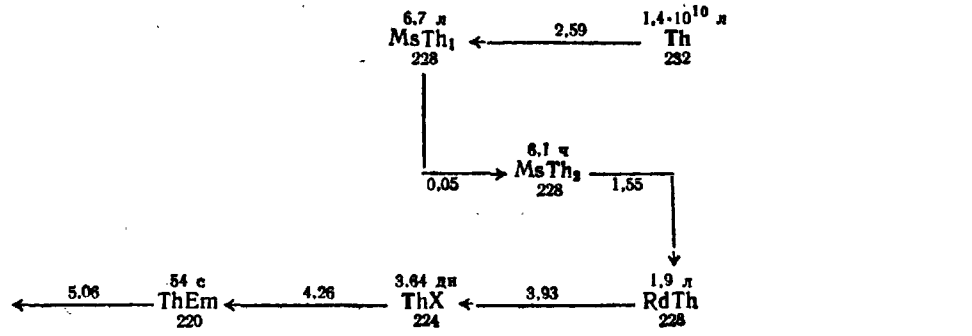


АКТИВНЫЕ РЯДЫ *

VII	VIII	I	II	III	Актиниды		
85	86	87	88	89	90	91	92







Происхождение этой «наведенной» радиоактивности стало ясным лишь тогда, когда выяснилось, что распад радия протекает по схеме $Ra = He + Rn$ и что один из этих инертных газов — радон — сам подвергается дальнейшему распаду. Продукты последнего, оседая на веществах, с которыми мог соприкасаться радон, и обусловливают возникновение наведенной радиоактивности.

Как уже отмечалось ранее (III § 2), почти одновременно с радием М. Кюри открыла и другой радиоактивный элемент — полоний, характеризующийся длиной пробега испускаемых им α-частиц, равной 3,84 *см*, а с химической стороны являющийся аналогом теллура. Ближайшее изучение наведенной радиоактивности показало, что Po содержится среди продуктов распада радона. С другой стороны, было известно, что радий всегда имеется в урановых рудах, причем последние обязательно содержат и один нерадиоактивный элемент — свинец. Таким образом, естественно, возникала мысль, что перечисленные элементы — U, Ra, Rn, Po, Pb, несмотря на их различие по атомным весам и химическим свойствам, как-то родственно связаны друг с другом. Дальнейшая разработка вопроса подтвердила это предположение: оказалось, что все они действительно являются членами одного радиоактивного ряда, начинающегося с урана и кончающегося свинцом. Подобные же ряды известны для актиния и тория. Все они показаны на приводимой таблице (стр. 526—527).

В качестве примера рассмотрим несколько подробнее ряд урана. Сам уран выбрасывает α-частицу и переходит при этом в так называемый UX_1. Так как α-частица имеет положительный заряд 2 и массу 4, атомный вес UX_1 на четыре единицы меньше, чем урана, и положительный заряд его ядра равен 90. Это обусловливает сходство UX_1 по химическим свойствам уже не с ураном, а с торием.

Дальнейший распад UX_1 идет с выделением из ядра β-частицы. Так как последняя имеет очень малую массу ($^1/_{1820}$ в единицах атомных весов) и один отрицательный заряд, атомный вес при этом практически не меняется, а положительный заряд ядра на единицу увеличивается. Поэтому по химическим свойствам образующийся UX_2 сходен уже не с торием, а с протактинием. Подобный же распад UX_2 ведет к образованию UII, по химическим свойствам сходного с обычным ураном (иногда называемым также UI), но отличающегося от последнего величиной атомного веса.

Рассмотрение уже этой небольшой части ряда урана показывает, что радиоактивное превращение идет с отщеплением от ядра данного атома или α-, или β-частицы (иногда с одновременным γ-излучением). Выбрасывание α-частицы сопровождается отщеплением двух электронов внешней оболочки, а выбрасывание β-частицы — присоединением к внешней оболочке одного электрона. В первом случае продукт распада переходит по периодической системе на два места влево, во втором — на одно место вправо (*закон смещения*). С потерей α-частицы (α-превращение) связано при этом уменьшение атомного веса на 4 единицы, тогда как β-превращение не вызывает существенного изменения атомного веса.

Дальнейший распад UII идет с последовательным выбрасыванием из ядра пяти α-частиц, причем в качестве промежуточных продуктов образуются ионий, радий, радон, RaA и RaB. Последний, отщепляя β-частицу, переходит в RaC, для которого возможны два различных пути дальнейшего распада. Бо́льшая его часть отщепляет сначала β- и затем α-частицу (переходит через RaC′), меньшая — сначала α- и затем β-частицу (переходит через RaC″). В обоих случаях образуется RaD,

который, последовательно отщепляя две β-частицы, переходит затем в полоний (через RaE). Наконец, Po с отщеплением α-частицы переходит в свинец, которым и заканчивается ряд урана. Аналогично протекает распад в рядах актиния и тория, причем оба они по своему общему характеру очень похожи на ряд урана.

Благодаря различию химических свойств членов одного и того же радиоактивного ряда они могут быть отделены друг от друга. Например, на опущенный в раствор смеси RaD и RaE пластинке металлической меди осаждается только RaE, тогда как RaD остается в растворе. Подобным же образом проходящая над препаратом радия струя воздуха уносит с собой газообразный радон, отделяя его тем самым от радия.

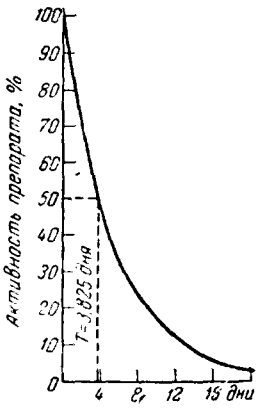


Рис. XVI-4. Кривая убывания активности радона.

Изучение радиоактивности такого содержащего радон воздуха показало, что по мере убывания (в результате распада) общего количества радона дальнейший распад его все более замедляется, как это видно по ходу кривой рис. XVI-4. Впоследствии выяснилось, что по совершенно подобным же кривым (с иным лишь масштабом на оси абсцисс) протекает распад и других радиоактивных веществ. В основе всех рассматриваемых процессов лежит, следовательно, один и тот же закон. Сущность этого *закона радиоактивного распада* состоит в том, что число распадающихся за единицу времени атомов радиоактивного элемента пропорционально их общему наличному количеству.[15]

Кривая рис. XVI-4 показывает, что полностью распад радона (и других радиоактивных веществ) может закончиться лишь через бесконечно долгое время. Поэтому для характеристики устойчивости радиоактивного элемента пользуются обычно *периодом полураспада* (T), т. е. временем, в течение которого распадается половина первоначально взятого количества. Для самого радона период полураспада составляет около 4 дней (точнее — 3,825 дня). Как видно из данных приводившейся выше таблицы, у других радиоактивных элементов величина T колеблется в весьма широком интервале — от миллиардов лет до долей секунды. Средняя продолжительность жизни атома радиоактивного элемента почти в полтора раза больше периода полураспада ($\tau = 1{,}44\ T$).[16]

Из закона радиоактивного распада вытекает важное следствие, касающееся количественных соотношений между отдельными членами радиоактивного ряда. Допустим, что имеется некоторое количество (например, 1 *г*) совершенно чистого радия. При его распаде образуется радон, претерпевающий в свою очередь дальнейший распад. Так как скорость распада и радия, и радона зависит от их наличных количеств, в первые моменты, пока радона еще мало, его будет гораздо больше образовываться (из радия), чем распадаться. Однако по мере накопления радона распад его станет ускоряться и наконец наступит состояние равновесия, при котором будет распадаться столько же атомов радона, сколько их образуется за то же время. Но число образующихся атомов радона равно числу распадающихся атомов радия. Отсюда следует, что при равновесии за единицу времени распадается одинаковое число атомов Ra и Rn.

Очевидно, что аналогичное рассуждение полностью применимо и к любой другой паре последовательных членов данного радиоактивного

ряда (например, RaA и Rn, Ra и Io и т. д.). Поэтому между всеми ними должно в конце концов установиться *радиоактивное равновесие*, характеризующееся тем, что при его наличии число распадающихся за единицу времени атомов одинаково для всех членов ряда (кроме конечного).

Однако средняя продолжительность жизни радиоактивных элементов может быть весьма различной. Чем больше период полураспада того или иного из них, тем, очевидно, большее число его атомов должно иметься в наличии при данном числе распадающихся за единицу времени. Поэтому в равновесии друг с другом будут находиться разные количества отдельных членов ряда, тем большие, чем больше значения периодов полураспада. Обозначая находящееся в равновесии число атомов соответственно через A_1, A_2 и т. д., имеем

$$\frac{A_1}{T_1} = \frac{A_2}{T_2} = \frac{A_3}{T_3} = \ldots$$

на всем протяжении данного радиоактивного ряда.[17]

Приведенное соотношение позволяет делать некоторые важные расчеты. Пусть, например, требуется определить период полураспада урана. Беря в качестве второго члена радий, имеем:

$$\frac{A_U}{T_U} = \frac{A_{Ra}}{T_{Ra}}, \text{ откуда } T_U = \frac{A_U}{A_{Ra}} \cdot T_{Ra}$$

Химические анализы урановых руд показывают, что урана в них по расчету на число атомов всегда (в соответствии с радиоактивным равновесием) содержится в $2{,}8 \cdot 10^6$ раз больше, чем радия. Отсюда $T_U = 2{,}8 \cdot 10^6 \cdot T_{Ra} = 2{,}8 \cdot 10^6 \cdot 1622 = 4{,}5 \cdot 10^9$ л. Таким образом, это число, которое явно невозможно установить на основании непосредственного наблюдения распада во времени, легко определяется в результате химического анализа и простого расчета.[18, 19]

Как видно из изложенного выше, естественная радиоактивность типична для сравнительно немногих элементов, характеризующихся наибольшими положительными зарядами ядер. Возникает вопрос, не обладают ли тем же свойством хотя бы отдельные более легкие элементы. Опыт дает нам на этот вопрос положительный ответ: некоторые из них (в частности, калий) также радиоактивны, но лишь очень слабо.[20]

Причины, непосредственно обусловливающие радиоактивный распад, пока не выяснены. Напротив, характер такого распада и образующиеся при нем продукты изучены уже довольно хорошо. При этом оказывается, что из всех членов трех рассмотренных выше естественных радиоактивных рядов только 8 занимают определенные места в периодической системе, тогда как для остальных пустых мест не имеется. Возникавшие в связи с этим трудности были устранены лишь после установления понятия об изотопах.

Дополнения

1) На использовании возбуждаемого радиоактивными веществами свечения основано изготовление светящихся составов постоянного действия. В их основе обычно лежит порошок кристаллического ZnS и очень небольшое количество (0,01—0,1 *г* на килограмм состава) соли какого-либо радиоактивного элемента. Почти всегда добавляют также примеси других элементов (Bi, Cu и т. п.), способствующие увеличению яркости свечения или изменению его окраски. Из таких составов готовят

затем краски, служащие для покрытия предметов, которые должны быть видимы в темноте (части измерительных приборов, сигнальные приспособления и т. п.).

Следует отметить, что под действием радиоактивного излучения светящийся состав постепенно разрушается и интенсивность его свечения ослабевает. Полный срок службы такого состава обычно не превышает 10 лет.

2) Наиболее употребительным электрическим прибором, применяемым при изучении радиоактивных процессов, является *ионизационный счетчик* (Гейгер, 1908 г.). Его схема показана на рис. XVI-5. Сам счетчик состоит из заполненного разреженным воздухом (или другим газом) металлического цилиндра, по оси которого натянута тонкая металлическая нить. Между ней и стенками цилиндра создается высокое напряжение, почти достаточное для того, чтобы произошел электрический разряд. При попадании внутрь цилиндра (сквозь закрытые тонкими металлическими листочками отверстия в стенках) радиоактивное излучение ионизирует воздух, вызывая появление разряда, который тотчас же отмечается соответствующими электрическими приборами. Ионизационный счетчик настолько чувствителен, что реагирует на каждую отдельную α- или β-частицу. Путем некоторого усложнения конструкции установки может быть достигнута автоматическая запись ее работы.

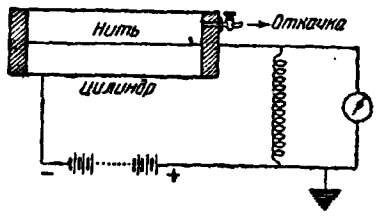


Рис. XVI-5. Схема ионизационного счетчика.

3) Интересный вариант ионизационного счетчика для γ-лучей может быть сконструирован на основе алмаза. Зажатый между двумя электродами (с разностью потенциалов около 1000 *в*) кристалл алмаза под действием γ-излучения создает очень быстро следующие друг за другом четкие электрические разряды.

4) Радиоактивный распад протекает экзотермически. Например, 1 *г* радия (вместе с продуктами его распада) выделяет за час 136 *кал*. Если учесть общее содержание радиоактивных элементов в земной коре, то оказывается, что каждая ее тонна получает за их счет в среднем около 8 *кал* ежегодно. Таким образом, радиоактивный распад имеет важное значение для теплового баланса земного шара.

5) Так как со времени формирования земной коры значительная часть первоначально содержавшихся в ней радиоактивных атомов успела распасться, выделение радиогенного тепла ранее должно было быть гораздо более значительным. Предполагается, что за счет такого выделения мантия Земли (рис. XV-5) нагреевалась по крайней мере до 2000 °С.

6) Действие радиоактивного излучения на окружающие вещества проявляется весьма резко. Так, во многих случаях оно вызывает окрашивание различных бесцветных солей, стекол, минералов и т. д. Наиболее известным примером является иногда встречающаяся в природе синяя каменная соль. Обусловливающие ее цветность свободные электроны в вакансиях решетки (XII § 2 доп. 13) образуются за счет их отщепления от ионов Cl^- под действием главным образом β-лучей распадающихся по соседству радиоактивных минералов. Такое истолкование происхождения синей окраски NaCl подтверждается тем, что под действием радиоактивного излучения она появляется у бесцветной каменной соли и в лабораторных условиях.

7) Кварцевое стекло под действием радиоактивного излучения постепенно становится хрупким, белый фосфор превращается в красный, алмаз с поверхности переходит в графит, кислород воздуха — в озон и т. д. Вода под влиянием радиоактивного излучения разлагается по схеме $H_2O \rightleftarrows H + OH$ с последующим частичным образованием H_2, H_2O_2 и O_2. По-видимому, первичной при радиолизе воды является реакция $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$ с образованием гидратированного электрона (ср. XIII § 1 доп. 39), после чего протекают процессы $H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$ и $H_2O + e \rightarrow H + OH^-$. Такие газы, как CO, CO_2, SO_2, NH_3, H_2S, HCl и др., распадаются на составные элементы и, с другой стороны, вновь образуются из них. Многие соли радия претерпевают превращение под действием собственного излучения. Например, $RaBr_2$ постепенно отщепляет бром

и переходит на воздухе в $RaCO_3$. При всех этих реакциях наибольшее действие оказывают α-лучи, меньшее β-лучи и еще меньшее γ-лучи. Изучение производных ионизирующими излучениями химических эффектов составляет предмет радиационной химии. По ней имеются монографии *, а по отдельным ее проблемам — ряд обзорных статей **.

8) Радиоактивное излучение чрезвычайно опасно для человека, причем биологически активны уже ничтожные его количества (например, от $1 \cdot 10^{-6}$ *г* Ra). При попадании внутрь организма относительная вредность действия γ-, β- и α-лучей оценивается приблизительно как 1:100:1000. Извне наиболее действенны γ-лучи (и нейтроны).

9) По своему характеру γ-лучам подобно жесткое рентгеновское излучение. Единицей того и другого обычно считается рентген (*р*) — доза, образующая на 0,001293 *г* воздуха ионы, несущие заряды каждого знака в одну электростатическую единицу (т. е. приблизительно по 2 млрд. однозарядных ионов каждого знака в 1 $см^3$ воздуха при обычных условиях). В международной системе единиц (СИ) основной единицей является 1 кулон на 1 *кг*, причем 1 $р = 2{,}58 \cdot 10^{-4}$ *к/кг*. Единица поглощенной дозы носит название *рад* (rad) и равна 0,01 *дж/кг* облучаемого вещества. Под физическим эквивалентом рентгена (фэр) понимается равная 1 *р* по ионизирующему действию доза корпускулярного излучения (α-, β-частицы, нейтроны), а под биологическим (бэр) — доза любого ионизирующего излучения, производящая такое же биологическое действие, как *р*. При общем облучении человек погибает от дозы свыше 400 *бэр* (но для местного облучения допустимы и гораздо более высокие дозы).

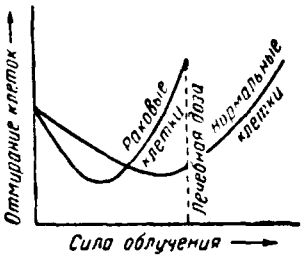


Рис. XVI-6. Влияние радиоактивного излучения на клетки.

10) И рентгеновское, и γ-излучение иногда успешно используется при лечении рака. Обусловлено это тем, что злокачественные опухоли (и вообще больные ткани) разрушаются радиоактивным излучением легче, чем нормальные. Однако, как видно из рис. XVI-6 (по П. П. Лазареву), лечебное действие оказывают лишь определенные дозы облучения. Пребывание в помещениях, в которых находятся радиоактивные вещества, вызывает усталость, сонливость, головные боли, головокружение и повышенную раздражительность. Работа с радиоактивными препаратами требует соблюдения необходимых мер предосторожности. По методике проведения таких работ имеются монографии ***.

---

* Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968. 368 с.

Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. Пер. с англ., под ред. П. И. Долина. М., Госатомиздат, 1963. 203 с.

Верещинский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.

Пикаев А. К. Импульсный радиолиз воды и водных растворов. М., «Наука», 1965. 260 с.

Спинкс Д., Вудс Р. Введение в радиационную химию. Пер. с англ., под ред. В. В. Громова. М., Атомиздат, 1967. 408 с.

** Верещинский И. В., Успехи химии, 1951, № 3, 288.

Проскурнин М. А., Орехов В. Д., Барелко Е. В., Успехи химии, 1955, № 5, 584.

Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т., Успехи химии, 1957, № 7, 725.

Кабакчи А. М., Грамолин В. А., Успехи химии, 1958. № 4, 459.

Шарпатый В. А., Успехи химии, 1961, № 5, 645.

Носверзи Ю. М., Своллоу А. Дж., Успехи химии, 1965, № 12, 2251.

Пикаев А. К., Ершов Б. Р., Успехи химии, 1967, № 8, 1427.

*** Руководство к практическим занятиям по радиохимии. Под ред. Ак. Н. Несмеянова. М., «Химия», 1968. 700 с.

Злобинский Б. М. Безопасность работ с радиоактивными веществами. Изд. 2-е. М., Металлургиздат, 1961, 344 с.

11) Наряду с α-частицами, характеризующимися нормальными для данного радиоактивного атома длинами пробега, изредка наблюдается испускание им более длиннопробежных α-частиц. Например, у ThC′ на каждый миллион случаев нормального пробега (8,53 *см*) приходится 34 случая пробега по 9,69 *см* и 190 случаев пробега по 11,54 *см*. Возникновение подобных длиннопробежных частиц обусловлено какими-то особо возбужденными состояниями ядра в момент их испускания. Из того обстоятельства, что промежуточных длин пробега не наблюдается, вытекает характерность для ядра только некоторых определенных энергетических уровней.

12) Как правило, чем меньше период полураспада радиоактивного элемента, тем больше энергия испускаемых им α-частиц. Так как этой энергии пропорциональны и начальная скорость, и длина пробега, обе последние величины в большинстве случаев также тем больше, чем меньше период полураспада.

13) Соотношение между длиной волны γ-лучей (λ в X-единицах) и энергией излучения (E в *мэв*) дается уравнением $\lambda E = 12{,}4$. Оно действительно не только для γ-лучей, но и для всех других форм волнового излучения (рентгеновских лучей, видимого света и т. д.). При переходе к *эв* и ангстремам уравнение приобретает вид: $\lambda E = 12\,400$.

14) Помимо γ-лучей, выделяемых ядром самого радиоактивного атома, при радиоактивном распаде часто наблюдается более или менее жесткое вторичное излучение, обязанное своим возникновением взаимодействию β-частиц с электронными оболочками соседних атомов. Последний процесс аналогичен происходящему в рентгеновской трубке. В свою очередь ядерные γ-лучи могут обусловить отрыв части внешних электронов атома и тем самым вызвать образование вторичных β-лучей.

Другой вид имеющего место при радиоактивном распаде вторичного излучения связан главным образом с α-частицами. Если рассматривать ядро радиоактивного атома и выбрасываемую им α-частицу соответственно как орудие и снаряд, то очевидно, что в момент «выстрела» должна иметь место «отдача орудия». Поэтому выбрасывающий α-частицу атом сам отскакивает в обратном направлении с довольно значительной начальной скоростью (тем большей, чем меньше его масса). Сталкиваясь с встречающимися на пути молекулами, он может выбивать из них электроны, а также терять при этом часть собственных, временно приобретая тем самым положительный заряд. Явление радиоактивной отдачи имеет место (хотя и в несравненно более слабой степени) также при выбрасывании β-частиц и испускании γ-лучей. О свойствах испытывающих радиоактивную отдачу «горячих» атомов имеются обзорные статьи *.

Наконец, в качестве вторичного излучения можно рассматривать также вырываемые первичными лучами из встречных молекул электроны (так называемые дельта-лучи) и возникающие при их обратном присоединении рентгеновские лучи. Все перечисленные виды вторичного излучения при дальнейшем рассмотрении материала по радиоактивности во внимание не принимаются.

15) Если обозначить число распадающихся за единицу времени (1 *сек*) атомов через P, а их общее наличное число через A, то закон радиоактивного распада может быть выражен соотношением: $P = \lambda A$. Коэффициент пропорциональности (λ) носит название константы распада и имеет для каждого радиоактивного элемента определенную, характеризующую его величину. Последнюю легко найти, если из опыта (в результате подсчета сцинтилляций) известно число атомов, распадающихся за 1 *сек*. Например, по современным данным, для 1 *г* радия $P = 36 \cdot 10^9$. С другой стороны, общее содержащееся в 1 *г* радия число атомов равно $6{,}02 \cdot 10^{23} : 226{,}05$ (атомный вес Ra) = $= 2{,}66 \cdot 10^{21}$. Отсюда $\lambda = P : A = 36 \cdot 10^9 / 2{,}66 \cdot 10^{21} = 1{,}353 \cdot 10^{-11}$. Существует также метод вычисления λ по длинам пробега испускаемых данным радиоактивным веществом α-частиц. Константа распада представляет собой отношение числа распадающихся за единицу времени (1 *сек*) атомов к их общему наличному числу, а обратная ее

* Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А., Сазонова И. С., Успехи химии, 1953, № 2, 133. Несмеянов Ан. Н., Борисов Е. А., Успехи химии, 1958, № 2, 133.

величина показывает, из скольких атомов ежесекундно распадается один. Это обратная величина ($\tau = 1/\lambda$) характеризует среднюю продолжительность жизни атомов данного радиоактивного элемента.

16) Период полураспада связан с константой распада общим для всех радиоактивных веществ простым соотношением: $\lambda T = 0{,}693$ (где $0{,}693 = \ln 2$). Зная одну из этих величин, можно вычислить другую. Например, для радия получаем $T = 0{,}693 : 1{,}353 \cdot 10^{-11} = 5{,}12 \cdot 10^{10}$ *сек*. Так как год содержит 31,56 млн. *сек*, это составляет 1622 года.

17) Приведенная в основном тексте зависимость может быть выведена из изложенного выше. Так как $P = \lambda A$ и при условии радиоактивного равновесия равно для всех членов данного ряда, имеем: $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 A_2 = \lambda_3 A_3 = \ldots$ С другой стороны, $\lambda T = 0{,}693$, откуда $\lambda = 0{,}693/T$. Комбинируя оба уравнения, приходим к соотношению между наличным числом атомов радиоактивного элемента и его периодом полураспада.

18) На основе периодов полураспада тех или иных членов радиоактивного ряда можно рассчитать относительные их количества, находящиеся в равновесии друг с другом. Например, исходя из периодов полураспада радия и радона (3,825 дня = 0,0105 года), находим, что число атомов второго всегда должно составлять лишь $0{,}0105 : 1622 = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$ от числа атомов первого. Зная атомные веса Ra (226) и Rn (222), легко перейти к весовым соотношениям. Получается, что в равновесии с 1 *г* Ra должно находиться $6{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 222 : 226 = 6{,}4 \cdot 10^{-6}$ *г* Rn, т. е. количество, которое не может быть непосредственно взвешено на обычных химических весах.

19) Связанные с радиоактивным равновесием закономерности лежат в основе очень важных для геологии расчетов времени формирования отдельных минералов и самого образования земной коры. В несколько упрощенном виде подобный расчет может быть проведен, например, следующим образом. Исходя из периода полураспада урана, находим, что его константа распада (отнесенная к году как единице времени) $\lambda = 0{,}693 : 4{,}5 \cdot 10^9 = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$. Отсюда следует, что из 1 *г* урана ежегодно образуется $1{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot 206 : 238 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ *г* конечного продукта его распада — свинца. Допустим теперь, что имеется какой-нибудь урановый минерал и в результате химического анализа для него известно число граммов свинца (с атомным весом 206), приходящееся на каждый грамм урана. Тогда, разделив это число на $1{,}3 \cdot 10^{-10}$, тем самым находим время, протекшее с начала распада заключенного в данном минерале урана, т. е. время формирования этого минерала.

Помимо урано-свинцового существует ряд других основанных на радиоактивности методов определения возраста минералов. Если принять, что наиболее старые из них возникали при самом образовании земной коры, то их возрастом определяется и ее возраст. В настоящее время он обычно принимается равным 5 млрд. лет.

20) Так как радиоактивный распад представляет собой скачкообразное изменение, ему необходимо должно предшествовать накопление в ядре радиоактивного атома каких-то внутренних противоречий, приводящих его в «возбужденное» состояние. «Скачки предполагают непрерывное изменение, а непрерывное изменение неизбежно приводит к скачкам. Это — два необходимых момента одного и того же процесса. Устраните мысленно одни из них, и весь процесс станет невозможным и немыслимым». (Плеханов.) Возникновение в ядре таких условий возбуждения тем более вероятно, чем сложнее его структура. Поэтому радиоактивными и являются главным образом наиболее тяжелые элементы.

§ 2. Изотопы. Несмотря на то что многие продукты радиоактивного распада стали известны уже вскоре после открытия самой радиоактивности, вопрос о их принадлежности к тем или иным группам периодической системы элементов оставался первое время совершенно неясным. Обусловлено это было главным образом неизученностью химических свойств промежуточных членов радиоактивных рядов.

Лишь около 1910 г. выяснилась тождественность химических свойств тория, иония (Io) и радиотория (RdTh), с одной стороны, радия и ме-

зотория ($MsTh_1$) — с другой, и т. д. Приблизительно в то же время было установлено, что конечные продукты распада всех трех рядов по химическим свойствам практически тождественны друг с другом и с обычным свинцом. После разработки в 1911—1913 гг. закона смещения он был экспериментально проверен и подтвержден путем определения атомного веса свинца различного происхождения. Оказалось, что Pb из наиболее чистых (не содержавших Th) образцов урановой смоляной руды имеет атомный вес 206,05, а из наиболее чистого торита (почти свободного от примеси U) — 207,9, как и следовало ожидать по закону смещения ($^{238}U - 8^4He = {}^{206}Pb$ и $^{232}Th - 6^4He = {}^{208}Pb$). Обычный свинец с атомным весом 207,2 оказывался, таким образом, смесью по крайней мере двух свинцов с различными атомными весами, но с одинаковыми химическими свойствами.[1]

Так как с 1912 г. периодический закон получил новую основу — положительный заряд ядра, — различие атомных весов конечных продуктов распада U и Th уже не служило препятствием для помещения их на одно и то же место в периодической системе. Имеющие одинаковый положительный заряд ядра, но различные массовые числа урановый и ториевый свинцы оказывались, таким образом, *изотопами* (III § 3).

С установлением понятия об изотопах отпали и трудности размещения продуктов радиоактивного распада в периодической системе. Действительно, все члены рядов с положительным зарядом ядра, например 90 (Io, UX_1, UY, RdAc, RdTh), должны были, независимо от их атомного веса, располагаться в той же самой клетке, что и Th, все члены рядов с положительным зарядом ядра 88 (AcX, $MsTh_1$, ThX) — быть изотопами Ra и т. д. Такое размещение стало общепринятым около 1915 г., однако наличие изотопии рассматривалось в то время не как общее правило, а скорее как непонятное исключение, характерное лишь для радиоактивных элементов.

Подобный подход к вопросу был обусловлен укоренившимся представлением об абсолютной тождественности всех атомов одного и того же элемента. Хотя мысль о возможной частичной неравноценности атомов и выдвигалась отдельными учеными, однако их современникам она казалась ничем не обоснованной фантазией, противоречащей всему химическому опыту.

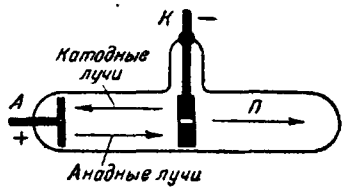


Рис. XVI-7. Схема разрядной трубки.

Открытие изотопии нерадиоактивных элементов последовало в результате детального изучения процессов, протекающих при электрическом разряде. Еще в 1886 г. было обнаружено, что наряду с катодными лучами (III § 2) в разрядной трубке возникает какое-то излучение, идущее по направлению от анода к катоду. Применив катод с отверстием (*K*, рис. XVI-7), удалось выпустить пучок этих лучей (*П*, рис. XVI-7) в закатодное пространство и изучить их природу. Оказалось, что они представляют собой поток положительно заряженных ионов, образовавшихся под действием катодных лучей из атомов или молекул находящегося в трубке газа. Ввиду этого анодные лучи были названы положительными. Подобно катодным лучам, они действуют на фотографическую пластинку, чем и пользуются при их изучении.

Получающиеся при различных условиях положительные лучи отличаются друг от друга скоростью движения частиц, их зарядом и массой. Скорость зависит главным образом от того, на каком расстоянии от катода произошла ионизация, и для отдельных частиц может быть

различной. Заряд определяется числом оторвавшихся при ионизации электронов. Так как от нейтральной частицы первый электрон отрывается значительно легче второго, однозарядных положительных ионов бывает всегда гораздо больше, чем двухзарядных. Наконец, масса такого положительного иона практически равна массе атома или молекулы находящегося в трубке газа (или пара).

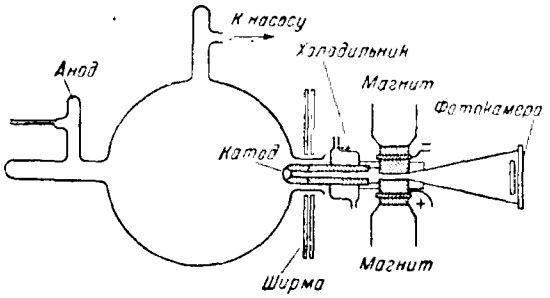


Рис. XVI-8. Схема первоначальной установки для исследования положительных лучей.

Под действием электрического и магнитного полей входящие в состав положительных лучей ионы отклоняются от прямолинейного пути. Отклонение это при постоянных полях тем больше, чем меньше скорость иона и чем больше характерное для него отношение заряда к массе. Если оба поля расположить определенным образом (перпендикулярно к направлению луча), то все ионы, имеющие различные скорости, но характеризующиеся одним и тем же отношением заряда к массе (e/m), в своей совокупности дают на фотографической пластинке ветвь параболы. Изменив направление обоих полей на обратное, можно заснять и вторую ветвь той же параболы. Схема установки для исследования положительных лучей по методу парабол (Томсон, 1913 г.) дана на рис. XVI-8, а получаемые фотографии имеют вид, показанный на рис. XVI-9.

Исходя из характера заснятых парабол и зная напряжения приложенных полей, можно вычислить для каждого образовавшегося в разрядной трубке типа ионов отношение заряда к массе. Из последнего легко найти массу каждого отдельного иона, что невозможно при обычных химических методах исследования, дающих лишь средние величины.

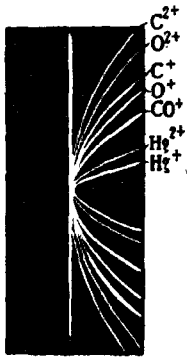


Рис. XVI-9. Ионные параболы.

Так как изучению в разрядной трубке могут быть подвергнуты газы и пары самого различного состава, область применимости анализа положительных лучей очень обширна. Вместе с тем точность метода парабол сравнительно невелика.

При помощи этого метода удалось обнаружить, что обычный неон (ат. вес 20,2) дает параболы, отвечающие массам 20 и 22. Работа эта была первой, экспериментально указавшей на существование изотопии нерадиоактивных элементов. Однако в течение нескольких последующих лет она, оставаясь единственной, не привлекла к себе особого внимания.

Дальнейшая разработка вопроса стала возможной лишь в результате значительного усовершенствования метода парабол. Соответственно изменив относительное расположение электрического и магнитного полей, удалось добиться того, что все ионы с одним и тем же отношением заряда к массе независимо от их скорости попадали на фотографической пластинке в одно место (Астон, 1919 г.). Благодаря замене ветви параболы одним небольшим пятном получилось резкое увеличение чувствительности метода. Вместе с тем точность определения масс отдельных частиц при помощи нового прибора (*масс-спектрографа*) достигала 0,1%.[2]

Принципиально важным результатом масс-спектрографических исследований явилось установление того обстоятельства, что при принятии за основу O = 16,000 (или, как теперь принято, $^{12}C = 12{,}000$) относительные веса отдельных атомов в пределах точности измерений выражались *целыми* числами. Обычные для многих элементов дробные значения практических атомных весов получались, таким образом, лишь из-за наличия смесей изотопов. Единственное исключение из этого общего правила представлял собой водород, для которого, в согласии с обычными методами, было найдено значение атомного веса, равное 1,008.

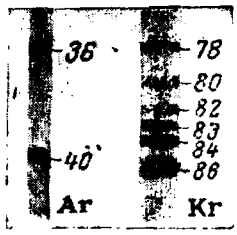


Рис. XVI-10. Спектры масс аргона и криптона.

В качестве примера на рис. XVI-10 показаны «масс-спектры» аргона и криптона. Как видно из рисунка, обычный аргон оказался смесью двух изотопов с массами 40 и 36. Зная его практический атомный вес (39,95), можно было ориентировочно подсчитать, что он содержит 99,6% атомов ^{40}Ar и 0,4% ^{36}Ar. Этому резкому количественному преобладанию первого из изотопов и отвечает гораздо более темное пятно для него на фотографии.

Расчет атомного веса криптона уже значительно сложнее, так как этот элемент состоит из 6 изотопов. Относительные количества каждого из них в смеси могут быть оценены на основании сопоставления сравнительной густоты соответствующих пятен. Так, из рис. XVI-10 видно,

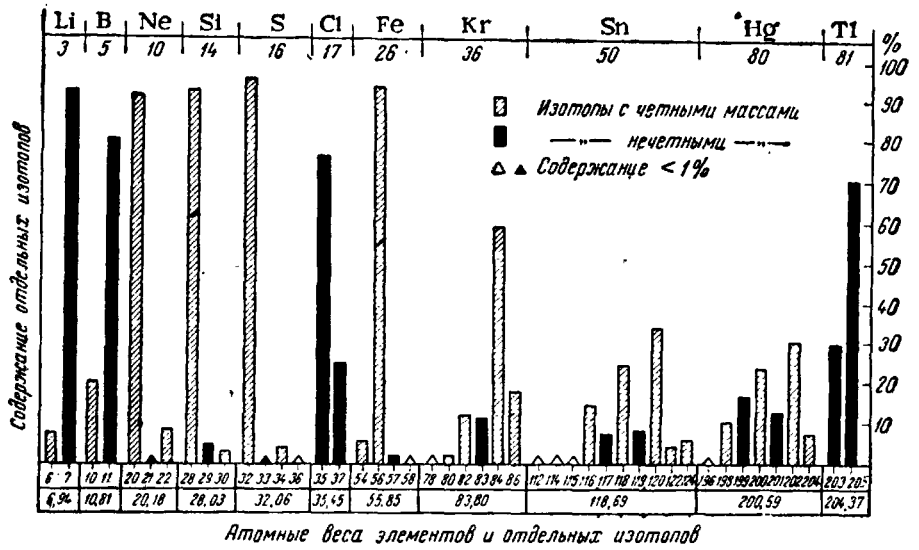


Рис. XVI-11. Изотопный состав некоторых элементов.

что по своему убывающему содержанию изотопы Kr должны располагаться в следующей последовательности масс: 84, 86, 82, 83, 80, 78. Путем тщательного изучения таких фотографий оказалось возможным точно рассчитывать изотопный состав элементов. Часть полученных подобным образом данных приведена на рис. XVI-11.

Исследования с помощью масс-спектрографа показали, что элементы в большинстве случаев являются «смешанными», т. е. состоящими из смесей нескольких изотопов. Наибольшее их число — десять — было пока обнаружено для олова (практический атомный вес 118, 69), причем наиболее легкий и наиболее тяжелый из них отвечают соответ-

ственно массам 112 и 124. Таким образом, в обычном олове одновременно имеются атомы, отличающиеся друг от друга по атомному весу на 12 единиц, т. е. на 10%. Из других «смешанных» элементов интересно отметить неон, для которого было не только подтверждено существование атомов с массами 20 и 22, но найден также изотоп ^{21}Ne (0,26% в смеси).

По мере улучшения техники исследования у ряда смешанных элементов обнаруживались новые изотопы. Например, у аргона был найден третий изотоп ^{38}Ar (0,06%), а у урана, помимо ранее известных ^{238}U (99,3%) и ^{235}U (0,7%), изотоп ^{234}U (0,006%). Вместе с тем уменьшалось число «чистых» элементов (состоящих из атомов одинаковой массы). Так, у гелия выявился изотоп ^{3}He, относительное содержание которого составляет всего десятитысячную долю процента.[3]

Наличие изотопии обнаружилось также у кислорода, азота, углерода и водорода. Характерное для каждого из них относительное содержание отдельных изотопов сопоставлено ниже:

$^{16}O : ^{18}O : ^{17}O$	$^{14}N : ^{15}N$	$^{12}C : ^{13}C$	$^{1}H : ^{2}H$
2670 : 5 : 1	270 : 1	90 : 1	6700 : 1

Тяжелый изотоп водорода (^{2}H) получил название дейтерий (D). Для легкого изотопа (^{1}H) было предложено название протий (применяется оно сравнительно редко).

При сопоставлении данных по изотопии бросается в глаза резкое различие между элементами с нечетными и четными значениями положительного заряда ядра. Чем обусловлено это различие, пока неясно, однако само его существование заставляет рассматривать «нечетные» и «четные» элементы в отдельности.

Из «нечетных» элементов многие (F, Na, Al, P и др.) относятся к «чистым», а остальные в основной массе состоят лишь из двух изотопов. Последние, как правило, обладают нечетными массовыми числами (исключения — ^{2}H, ^{6}Li, ^{10}B и ^{14}N).

Все «четные» элементы являются «смешанными» (исключения — Be и Th). Как правило, каждый из них имеет более двух (в среднем пять) изотопов. Среди последних преобладают изотопы с четными массовыми числами. Хорошей иллюстрацией к изложенному могут служить данные рис. XVI-11.

Сопоставление зарядов ядер и масс отдельных изотопов различных элементов приводит к следующей сводке их относительной распространенности в земной коре (в ат.%):

Заряд ядра . . .	четный	нечетный	четный	нечетный
Масса	четная	нечетная	нечетная	четная
Общее содержание	73,17	25,77	1,03	0,03

Как видно из этих данных, атомы с однотипной характеристикой заряда и массы распространены несравненно более, чем с разнотипной. Обусловлено это, по-видимому, различной устойчивостью соответствующих атомных ядер.

Вследствие одинаковости положительного заряда ядра и структуры электронных оболочек химические свойства изотопов настолько сходны, что в подавляющем большинстве случаев их можно считать практически тождественными. Поэтому разделение изотопов обычно основывается на различии тех их физических свойств, которые непосредственно зависят от массы атомов. Наиболее совершенно такое разделение достигается в масс-спектрографе, где разделяется, однако

лишь ничтожно малое общее количество вещества (порядка десятимиллионных долей грамма за час).[4–9]

Важными особенностями обладают изотопы ^1H и ^2H, у которых различие масс обоих ядер настолько относительно велико, что отчетливо сказывается уже не только на физических, но и на химических свойствах.

Как показывает опыт, при электролизе обычной воды разлагаются на водород и кислород преимущественно молекулы ^1H_2O ($M = 18$), а молекулы ^2H_2O ($M = 20$) накапливаются в остатке. Поэтому жидкость долго работающих электролитических ванн оказывается обогащенной молекулами ^2H_2O. Путем дальнейшего длительного электролиза этой жидкости и последующей перегонки остатка «тяжелая вода» может быть получена в практически чистом состоянии.

По своим свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной. Она характеризуется точкой замерзания +3,8 °C, точкой кипения 101,4 °C и плотностью 1,1059 *г/см*^{3} при 20 °C. Растворимость в ней солей меньше, чем в обычной H_2O. Тяжелая вода не поддерживает жизни животных и растительных организмов.[10]

Так как различие химического характера атомов ^1H и ^2H сказывается уже довольно заметно, относительное содержание обоих изотопов в природных соединениях разного состава и происхождения не вполне одинаково. Исходя из тяжелой воды, можно получить и другие производные действия. Характерные константы некоторых из них сопоставлены ниже с соответствующими значениями для аналогичных водородных соединений:

	H_2	D_2	HCl	DCl	NH_3	ND_3	C_6H_6	C_6D_6
Температура плавления, °C	−259,2	−254,4	−114,2	−114,8	−77,7	−73,6	5,5	6,6
Температура кипения, °C	−252,8	−249,6	−84,8	−81,6	−33,4	−31,1	80,1	79,4

Как видно из этих данных, различие констант во всех случаях отчетливо заметно, но вместе с тем невелико.[11–22]

То обстоятельство, что большинство элементов состоит в действительности из смесей изотопов, не может не отражаться на ряде их физических свойств, делая менее ясными закономерности в изменении последних по периодической системе. Это же заставляет рассматривать обычные атомные веса большинства элементов как некоторые средние величины, сами по себе не отвечающие какому-либо определенному виду атомов. Отсюда становится понятной неудача всех попыток найти простые численные зависимости между значениями обычных атомных весов. Опыт показывает, однако, что отдельные изотопы входят в состав данного элемента в практически одинаковых соотношениях (если не считать отдельных исключений, связанных с радиоактивными процессами). Постоянными остаются поэтому и обычные атомные веса, которые для практических расчетов химии полностью сохраняют свое значение.[23–26]

С открытием изотопии потребовалось уточнение самого понятия «химический элемент» (I § 3). В самом деле, например, шесть изотопов криптона можно было бы считать или за шесть отдельных элементов, или за разновидности одного и того же. Так как определяющим для химических свойств атомов является не атомный вес, а заряд ядра, более рационально второе толкование. Обобщая под понятием атома также соответствующие элементарные ионы, можно поэтому считать, что *химический элемент* есть вид атомов, характеризующийся

определенным значением положительного заряда ядра.[27]

При большой распространенности изотопии среди химических элементов естественно ожидать, что могут существовать атомы, различные по заряду ядра, но одинаковые по массе. Такие *изобары* (имеющие одинаковый атомный вес) действительно известны. К ним относятся ^{40}Ar, ^{40}K и ^{40}Ca, ^{54}Cr и ^{54}Fe, ^{70}Zn и ^{70}Ge и т. д. В некоторых случаях два элемента дают две, три и даже четыре пары изобаров. Например, атомы с массами 124, 126, 128, 130 известны и для Te, и для Xe. Существование изобаров особенно наглядно показывает, что сама по себе масса атома не является определяющей для его химических свойств.

Дополнения

1) В связи с неодинаковостью атомного веса Pb различного радиогенного происхождения интересны результаты изучения изотопного состава обычного свинца: 1,4% ^{204}Pb, 25,2% ^{206}Pb, 21,7% ^{207}Pb и 51,7% ^{208}Pb. Из всех четырех изотопов в результате радиоактивного распада урана, актиния или тория не мог образоваться только ^{204}Pb, содержание которого относительно мало. По химии изотопов имеется монография *, а по их общим характеристикам — специализированный справочник **.

2) Современная *масс-спектрометрия* дает результаты с несравненно большей точностью. Помимо решения своих первичных задач (анализа изотопного состава элементов и точного определения масс атомных ядер), она используется для ряда других целей, в том числе изучения молекул. При этом ионизация паров исследуемого вещества обычно достигается его бомбардировкой электронами. На основании получаемого масс-спектра определяют величины масс и относительное содержание образовавшихся ионизированных частиц. Следует отметить, что масс-спектрометрия является одним из наиболее чувствительных методов обнаружения очень малых количеств веществ.

Например, при электронной бомбардировке метана возникают, в частности, ионы CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+. Каждый из них индивидуально регистрируется линией общего молекулярного масс-спектра. Сравнительная интенсивность линий позволяет оценить относительные числа этих ионов как 47:39:7:4:1.

Таким путем было установлено и образование иона CH_5^+ (X § 1 доп. 171). В масс-спектрах $Mn_2(CO)_{10}$ (X § 1 доп. 84) и $Co_2(CO)_8$ (XIV § 1 доп. 122) основными ионами оказались Mn_2^+ и Co_2^+, чем подтверждается наличие прямой валентной связи между центральными атомами этих карбонилов. Интересно, что в масс-спектре водяного пара были обнаружены полимерные ионы вплоть до $[H(OH_2)_{10}]^+$.

Наиболее широко масс-спектрометрия молекул прилагается к органическим соединениям. По этому ее направлению имеются монографии *** и обзорные статьи ****.

3) Гелий из газовых источников содержит примерно в 8 раз меньше ^3He, чем атмосферный. Температура кипения ^3He равна 3,195 °K (против 4,215 °K для ^4He), а при охлаждении до —272 °C он не обнаруживает характерного для ^4He явлении сверхтеку-

---

* Бродский А. И. Химия изотопов. М., Из-дво АН СССР, 1957. 595 с.

** Селинов И. П. Изотопы. М., «Наука», 1970. 1231 с.

*** Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Пер. с англ., под ред. А. А. Петрова. М., «Мир», 1964. 704 с.

Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Пер. с англ., под ред. Н. С. Вульфсона. М., «Мир», 1966. 324 с.

**** Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Петров А. А., Успехи химии, 1968, № 9, 1671.

Рид Р. И., Успехи химии, 1967, № 12, 2209.

чести (XV § 1 доп. 14). Однако имеется указание на то, что при 0,0055 °К в сверхтекучее состояние он все же переходит. Интересно, что для изотопов гелия существует критическая температура смешения (V § 2 доп. 21): они взаимно растворимы в любых соотношениях лишь выше 0,88 °К.

4) Принципиально применимым ко всем изотопам является метод их разделения с помощью центрифугирования, так как при этом на отдельные частицы действуют несколько различные силы вследствие разницы их масс. Данный метод долго не находил широкого практического использования, но недавно выяснилось, что при наличии соответствующего специализированного оборудования он может быть с успехом применен для разделения изотопов урана.

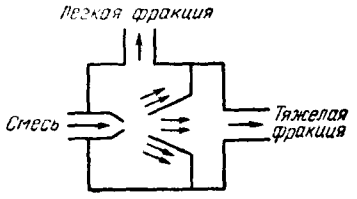


Рис. XVI-12. Принципиальная схема струйного разделения изотопов.

Судя по проникшим в открытую печать сведениям, основной единицей установки является цилиндрическая центрифуга диаметром 15 *см*, вращающаяся со скоростью 50 тыс. оборотов в минуту. Из находящегося в таком цилиндре газообразного UF_6 более тяжелая часть (^{238}U) несколько накапливается у стенок, а более легкая (^{235}U) — около оси вращения. Включенные последовательно (для повышения степени обогащения) и параллельно (для увеличения количества обогащенного материала) многие тысячи таких единиц и создают в совокупности установку для разделения изотопов урана.

5) Эффективным оказался метод разделения изотопов, основанный на неодинаковой скорости их диффузии. Так как скорость эта при прочих равных условиях тем значительнее, чем меньше масса частицы, более легкие атомы того или иного газообразного элемента проходят сквозь различные мелкопористые перегородки несколько быстрее, чем более тяжелые. В результате пространство перед такой перегородкой временно обогащается тяжелым изотопом, пространство за перегородкой — легким. Многократно повторяя процесс диффузии, удается в конце концов достигнуть весьма полного разделения входящих в состав исходного газа изотопов. Например, из обычного неона (ат. вес 20,2) были подобным путем получены фракции ^{20}Ne и ^{22}Ne, почти свободные от примесей другого изотопа. Описанный метод применим не только к газообразным элементам, но и к летучим соединениям остальных.

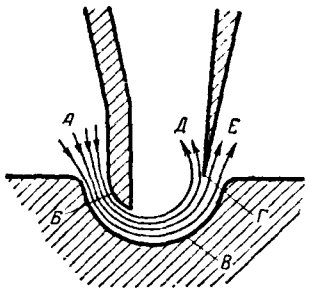


Рис. XVI-13. Принципиальная схема «метода сопла».

6) Большие возможности разделения изотопов открывает иногда явление термодиффузии: при наличии разности температур в объеме, занимаемом смесью газов (или жидкостей), один тип молекул стремится концентрироваться в холодной области, другой — в горячей. Так как простая диффузия подобному изменению относительных концентраций противодействует, обычно оно бывает очень невелико. Однако путем использования специально сконструированной аппаратуры эффективность разделения удается сильно повысить. В частности, так было впервые осуществлено практически полное разделение изотопов хлора.

7) Интересна идея частичного разделения изотопов в газовой струе (рис. XVI-12). Выходящая из конусообразного сопла со звуковой скоростью смесь изотопов попадает в расширитель, где с помощью конического разделителя происходит частичное отделение более легких частиц во внешней части струи от более тяжелых, располагающихся ближе к ее центру. Многократным повторением процесса можно было бы, вероятно, добиться довольно хороших результатов.

Вариантом той же идеи является «метод сопла», схематически показанный в разрезе на рис. XVI-13. Быстрая струя (*А*) смеси 5 мол.% UF_6 с 95 мол.% He направляется соплом (*Б*) на специально профилированную поверхность (*В*), после чего

ионом (*Г*) рассекается на более легкую часть (*Д*), несколько обогащенную изотопом ^{235}U, и более тяжелую (*Е*), несколько обогащенную изотопом ^{238}U. Как и в других случаях, процесс приходится повторять многократно.

8) В отдельных случаях эффективными оказываются химические методы частичного разделения изотопов. Например, обычный азот содержит приблизительно 99,6% ^{14}N и лишь 0,4% ^{15}N. Изучение распределения ^{15}N между газообразным NH_3 и ионами NH_4^+ (растворенного азотнокислого аммония) при взаимодействии по схеме $^{15}NH_3 + {}^{14}NH_4^+ \rightleftarrows {}^{15}NH_4^+ + {}^{14}NH_3$ показало, что равновесие несколько смещено вправо ($K = 1{,}03$). Многократным повторением процесса удавалось довести содержание ^{15}N в NH_4NO_3 до 73% от общего количества аммонийного азота.

9) Иногда частичное разделение изотопов может быть достигнуто электролитическим путем. Например, длительным электролизом расплавленного LiCl (с непрерывной подачей Cl_2 к катоду) содержание ^6Li в катодном пространстве удалось повысить от обычных 7 до 20%.

10) Интересен опыт, проведенный с окрашенными бактериями, помещенными в тяжелую воду. За полтора года водород их организмов полностью заместился дейтерием. Пока бактерии не приспособились к новой среде, нормальный процесс деления клеток в них был нарушен и на некоторых появлялись уродливые образования, но затем все вошло в норму. Такие «дейтериевые» бактерии перестали вырабатывать красящие пигменты, зато приобрели способность переносить воздействие больших доз радиации (губительных для обычных бактерий того же вида).

11) Для галидов дейтерия были найдены следующие значения дипольных моментов в парах (ср. XV § 2 доп. 32): 1,12 (DCl), 0,83 (DBr), 0,445 (DI). Установлено, что дейтериййодид имеет направление момента D^+I^-. Электронографическое изучение твердого ND_3 дало $d(ND) = 1{,}005$ Å, $\angle DND = 110°$ и показало наличие между молекулами дейтериевых связей N—D ... N с $d(D \ldots N) = 2{,}374$ Å, $\angle N—D \ldots N = 164°$. По-видимому, такие дейтериевые связи несколько прочнее обычных водородных.

12) Элементарный дейтерий (D_2) заметно отличается от обычного водорода (H_2) не только температурами плавления и кипения, но и рядом других свойств. Например, его критическая температура лежит на 5 *град* выше, а термическая диссоциация молекул идет несколько труднее (энергия диссоциации 106,0 *ккал/моль*). Длины волн в видимом спектре дейтерия немного больше (примерно на 0,3 Å), чем у обычного водорода. Равновесное соотношение между орто- и пара-формами составляет у него не 3:1 (рис. XV-7), а 2:1, причем оно обратно, т. е. более устойчива орто-форма. С порошком урана дейтерий взаимодействует примерно в 4 раза медленнее протия, а термическая устойчивость UD_3 меньше, чем UH_3. Энергии связей C—D в среднем на 2 *ккал/моль* выше, чем соответствующих связей C—H.

13) Водород смешанного типа HD (т. кип. —251,0 °C) может быть получен взаимодействием D_2O с $LiAlH_4$ по реакции: $LiAlH_4 + 4D_2O = LiOD + Al(OD)_3 + 4HD$. У его молекул был обнаружен небольшой дипольный момент ($\mu = 0{,}0009$) с направлением H^+D^-. Несколько больший дипольный момент ($\mu = 0{,}011$) характерен для CH_3D.

14) Тяжелая вода заметно отличается от обычной по многим свойствам (помимо приведенных в основном тексте). Так, она имеет несколько меньшие значения критической температуры, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения и показателя преломления, но бо́льшую вязкость. Теплота ионизации тяжелой воды (14,3 *ккал/моль*) несколько больше, чем обычной, а ее ионное произведение ($[D^+][OD^-] = 1 \cdot 10^{-15}$) несколько меньше. Температура максимальной плотности D_2O лежит при 11,6 °C. Скорости испарения тяжелой и обычной воды относятся как 0,65:1. По тяжелой воде имеется монография *.

15) Из химических реакций тяжелой воды простейшей является обмен ионами с обычной водой по схеме $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO$. Очень быстро устанавливающееся равновесие этой реакции схематически показано на рис. XVI-14. По данным вращательно-колебательных спектров в парах (III § 6 доп. 9 и 10), структурные параметры

* Киршенбаум И. Тяжелая вода. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1953, 438 с.

молекул H_2O, HDO и D_2O одинаковы: $r_e = 0{,}9572 \pm 0{,}0003$ Å и $\alpha = 104{,}52 \pm 0{,}05°$. В молекуле HDO ион D^+ связан с кислородом несколько прочнее, чем H^+, а подвижность иона D^+ составляет лишь 0,7 от подвижности H^+. Этим и обусловлено накопление дейтерия в обычной воде при ее электролизе.

16) Сам процесс электролиза весьма энергоемок: получение 1 *кг* D_2O требует затраты свыше 60 тыс. *квт·ч* электроэнергии, т. е. в три раза больше, чем выплавка тонны алюминия. В связи с этим большой интерес представляет метод производства D_2O, основанный на обмене дейтерием между газообразным водородом и водой (в присутствии катализатора). После установления равновесия концентрация дейтерия в воде оказывается приблизительно утроенной по сравнению с газом. Многократно повторяя процесс на специальных установках, удается таким путем получать тяжелую воду в заводском масштабе. По-видимому, еще экономичнее получать дейтерий ректификацией жидкого водорода в разделительных колоннах (рис. II-8).

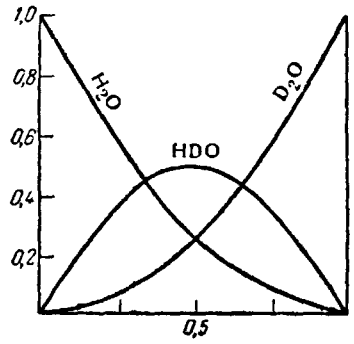


Рис. XVI-14. Равновесие в системе $H_2O + D_2O$.

17) Взаимодействие тяжелой воды с кислотами и основаниями сопровождается частичным замещением водорода на дейтерий, причем равновесие устанавливается более или менее быстро. То же самое имеет место для аммонийных солей и аммиака (в том числе комплексно связанного). При контакте с тяжелой водой органических соединений замещаются дейтериями (до равновесия), как правило, только те водороды, которые непосредственно связаны с входящими в структуру молекулы атомами кислорода или азота. Напротив, связанные с углеродами атомы H в обменную реакцию с D_2O обычно не вступают. Например, в HCOOH замещается на дейтерий только водород карбоксильной группы [что доказывает отсутствие у муравьиной кислоты таутомерии по схеме $HCOOH \rightleftarrows C(OH)_2$]. Водороды толуола ($C_6H_5CH_3$) не обмениваются на дейтерий даже при длительном его нагревании с D_2O до 170 °C в присутствии кислот или щелочей. Однако в жидком ND_3 обмен происходит, причем водороды метильной группы обмениваются гораздо быстрее, чем водороды кольца. Напротив, в DF (т. кип. 18,6 °C) водороды кольца на дейтерий обмениваются быстро, а водороды метильной группы не обмениваются. У предельных углеводородов в D_2SO_4 (т. пл. 14,35 °C) гораздо легче других обменивается H, стоящий при третичном атоме углерода. Водороды связей Si—H на дейтерий не обмениваются даже при наличии в D_2O кислот или щелочей и при повышенных температурах. Подобным же образом, не обмениваются на дейтерий в D_2O (при pH = 12) и водороды $NaBH_4$. При дейтерообмене $B_{10}H_{14}$ с D_2O или DCl в диоксане сначала замещаются на D мостиковые H до $B_{10}H_{10}D_4$, а затем и внешние водороды. По изотопному обмену водорода имеются обзорные статьи *.

18) Большое значение приобрела тяжелая вода для разрешения различных биологических проблем. Так, путем временного помещения золотых рыбок в сосуд с разбавленной D_2O было установлено, что полный обмен водой между организмом рыбки и окружающей средой осуществляется уже за 4 часа. Систематически определяя содержание дейтерия в моче человека, выпившего перед этим значительное количество разбавленной D_2O, удалось выяснить, что среднее время пребывания молекулы воды в человеческом организме составляет 14 дней. Результат этот указывает на то, что выпитая вода полностью перемешивается со всей остальной водой организма (содержание которой составляет около 70% его общей массы). Опытами на мышах было доказано, что потребляемый пищевой жир (содержавший в своем составе дейтерий) немедленно не расходуется, а откладывается организмом в запас, тогда как одновре-

* Вершавский Я. М., Вайсберг С. Э., Успехи химии, 1953, № 12, 1434.
Шатенштейн А. И., Успехи химии, 1959, № 1, 3.

менно расходуется жир из уже имеющегося запаса. Подобным же образом при помощи тяжелого изотопа азота (^{15}N) была выявлена способность животного организма использовать для синтеза белковых молекул азот аммиачных соединений.

19) Наряду с тяжелым водородом для выяснения различных химических проблем могут быть использованы и изотопы других элементов. Например, при помощи $H^{35}Cl$ было установлено, что обмен хлорами между хлористым водородом и хлоридами других элементов быстро идет с $AsCl_3$ и PCl_3, медленнее с $POCl_3$, очень медленно с $SiCl_4$ или S_2Cl_2 и совсем не идет с CCl_4. С помощью $^{15}NH_3$ показано, что молекулы аммиака в ионах $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ или $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ обмениваются быстро, а в ионах $[Cr(NH_3)_6]^{+++}$ или $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ — медленно. По использованию изотопов в химии имеются специализированная монография * и обзорная статья **.

20) Ряд важных и интересных исследований проведен при помощи тяжелого изотопа кислорода (^{18}O) и производящейся от него воды — $H_2{}^{18}O$ (т. кип. 100,13 °С). Например, реакция получения сложных эфиров (X § 2) может, вообще говоря, протекать с образованием воды по двум схемам: а) из водорода кислоты и гидроксила спирта, б) из гидроксила кислоты и водорода спирта. Если правильна первая схема, то при омылении сложного эфира кислород воды должен войти в состав образующегося спирта, а если правильна вторая, — в состав кислоты. Путем проведения реакции омыления с водой, обогащенной молекулами $H_2{}^{18}O$, было установлено, что имеет место последнее, т. е. что правильна вторая схема. При аналогичном изучении гидролиза триметилортофосфата обнаружено сильное влияние на характер процесса реакции среды: в щелочных растворах разрывалась преимущественно связь P—O, в кислых или нейтральных — связь O—CH_3.

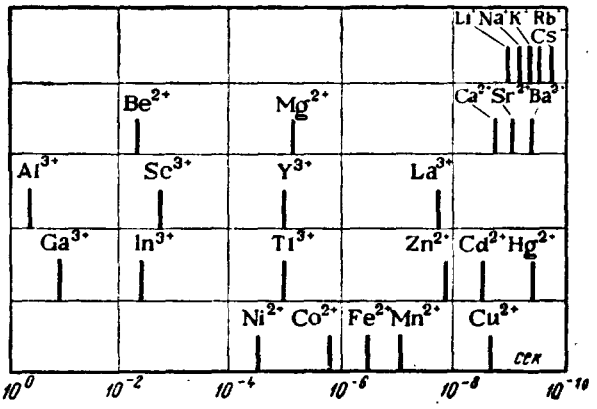


Рис. XVI-15. Периоды полуобмена молекул воды в гидратированных катионах (при 25 °С).

21) С помощью $H_2{}^{18}O$ удалось определить периоды полуобмена молекул воды в различных гидратированных катионах (рис. XVI-15). Путем систематического исследования неорганических кислородных соединений было установлено, что скорость обмена кислорода в анионах уменьшается при переходе от свободных кислот к кислым и затем средним солям, а также при увеличении числа атомов кислорода около центрального элемента и переходе последнего снизу вверх по подгруппе периодической системы. Изучение процесса фотосинтеза (X § 3 доп. 9) показало, что возвращаемый атмосфере кислород происходит не из двуокиси углерода, а из воды. Определяя относительное накопление ^{18}O карбонатами морского происхождения, можно выявить ту температуру, при которой происходило их образование в минувшие эпохи. По подобной «палеотермометрии» имеется обзорная статья *.

22) Замещение одного изотопа другим часто имеет большое значение для изучения строения молекул спектроскопическими методами (III § 6 доп. 9). Такие замещения изменяют моменты инерции молекулы, но практически не влияют на ее пространственную структуру. Тем самым создается возможность получения большего числа

* Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.

** Геллер Б. А., Миклухин Г. П., Успехи химии, 1952, № 7 808.

*** Тейс Р. В., Успехи химии, 1955, № 2, 163.

исходных данных для расчета структурных параметров. Например, на основе поглощения несколько различных частот микроволнового спектра (около 0,76 *см*) для изотопических вариантов $^{35}Cl—C\equiv C—H$ $^{37}Cl—C\equiv C—H$ $^{35}Cl—C\equiv C—D$ $^{37}Cl—C\equiv C—D$ были найдены следующие структурные параметры монохлорацетилена (А): $d(HC) = 1{,}052$, $d(CC) = 1{,}211$, $d(CCl) = 1{,}632$ (все с точностью до $\pm 0{,}001$ А).

23) Хороший пример ослабления четкости проявления свойства из-за наличия изотопии дает приведенное на рис. XVI-16 сопоставление результатов исследования паров ртути электронографическим методом. Левая часть рисунка относится к индивидуальному изотопу ^{198}Hg, правая — к обычной ртути (т. е. смеси изотопов, содержащей лишь 10% ^{198}Hg).



Рис. XVI-16. Электронограммы ^{198}Hg и обычной ртути.

24) Если облучать пары обычной ртути светом кварцевой лампы (XII § 4 доп. 24), заполненной парами изотопа ^{198}Hg, то возбуждаются главным образом атомы того же изотопа. Такие возбужденные атомы ртути реагируют с водяным паром по схеме $Hg^* + H_2O = HgO + H_2$. В образовавшейся окиси ртути содержится уже не 10, а 15% изотопа ^{198}Hg. Тем самым была продемонстрирована принципиальная возможность фотохимического разделения изотопов.

25) Интересно, что изотоп ^{198}Hg становится сверхпроводником при несколько иной температуре (4,177 °К), чем обычная ртуть (4,156 °К). Для изотопов олова с массовыми числами 116 и 124 аналогичные температуры были найдены равными соответственно 3,767 и 3,659 °К. Возможно, что это различие связано с несколько большей нулевой энергией легкого изотопа (II § 2, доп. 10).

26) Существование изотопии дает частичное объяснение тем случаям «неправильного» расположения элементов по атомному весу (Ar и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa), которые оставались ранее непонятными. При наличии изотопии у обоих элементов каждой пары (или хотя бы одного из них) решающее влияние на величину среднего атомного веса оказывает относительное содержание отдельных изотопов. Рассмотрим в качестве примера случай аргона (ат. вес 39,9) и калия (ат. вес 39,1), из которых каждый имеет три изотопа. Количества последних (по числу атомов) определяются следующими соотношениями: 5 ^{36}Ar:1 ^{38}Ar:1580 ^{40}Ar и 7890 ^{39}K:1 ^{40}K:580 ^{41}K. В первом случае резко преобладает более тяжелый изотоп, во втором — более легкий. Поэтому аргон и имеет большой средний атомный вес, чем калий.

27) Из изложенного в основном тексте следует, что каждое место периодической системы (по крайней мере у «смешанных» элементов) содержит «плеяду» атомов, обладающих различными массовыми числами. Расположить такую плеяду на одном месте без нарушения общего характера системы можно лишь при ее построении не на плоскости, а в пространстве. Подобный переход от двух к трем измерениям может рассматриваться как дальнейшее развитие периодического закона.

§ 3. Состав атомных ядер. Так как масса электрона очень мала (0,00055 в единицах атомных весов), практически вся масса атома должна быть сосредоточена в его ядре. Величины относительных атомных весов являются поэтому характерными именно для ядер соответствующих атомов.

То обстоятельство, что ядра некоторых тяжелых атомов (U, Th и др.) имеют сложную внутреннюю структуру, показывают уже радиоактивные явления. Очевидно, нет оснований приписывать принципиально иную структуру и другим ядрам, тем более, что среди относительно легких элементов также имеются отдельные представители радиоактивных. Напротив, ядро водорода могло бы рассматриваться как простейшее.[1, 2]

Еще в 1815 г. Праутом была выдвинута гипотеза о происхождении всех химических элементов из водорода. Согласно этой водородной гипотезе, различные атомы образовывались из большего или меньшего числа атомов водорода. Поскольку атомный вес водорода принимался за единицу, следовало ожидать наличия приблизительной целочисленности всех атомных весов.

При разработке своей гипотезы Праут базировался на известных в то время весьма неточно значениях атомных весов, причем их отклонения от целых чисел приписывал ошибкам опыта. Так как такие ошибки действительно могли иметь место, а сама водородная гипотеза представляла собой попытку интересного теоретического обобщения, она в первое время после своего опубликования имела много последователей. Однако по мере усовершенствования экспериментальной техники стало со все возрастающей определенностью выясняться, что атомные веса большинства элементов действнтельно являются дробными. Окончательно это было доказано очень точными работами Стаса (1865 г.), который следующим образом формулировал свое отношение к водородной гипотезе: «Я пришел к абсолютному убеждению и полной уверенности, поскольку возможно для человеческого существа достигнуть уверенности в подобного рода вещах, что закон Праута есть не что иное, как иллюзия, чистая спекуляция, определенно противоречащая опыту».

Подавляющее большинство ученых безоговорочно присоединилось к такой оценке водородной гипотезы. Однако А. М. Бутлеров держался иного мнения: «После классических работ Стаса приходится принять как факт, что атомные веса не выражаются (по отношению к водороду) целыми числами, но в то же время они обыкновенио до того приближаются к целым числам, что приближение это нельзя считать случайным, и трудно допустить, чтобы гипотеза Праута была лишена всякого реального основаиия». «Я ставлю вопрос: не будет ли гипотеза Праута при некоторых условиях вполне истинной. Поставить такой вопрос — значит решиться отрицать постоянство атомных весов, и я думаю, действительно, что нет причины заранее принимать такое постоянство».

Как выяснилось в дальнейшем, правильной оказалась именно оценка А. М. Бутлерова (1882 г.). Уже первые исследования с помощью масс-спектрографа показали, что химически определяемые атомные веса являются лишь некоторыми средними величинами и что для отдельных изотопов они выражаются приблизительно целыми числами. Тем самым было устранено основное возражение против водородной гипотезы.

Каждое атомное ядро имеет две основные характеристики — заряд и массу. Так как простейшими структурными единицами атома водорода являются протон и электрон, наиболее естественным представлялось допущение, что из таких же частиц должны строиться атомные ядра и более тяжелых элементов. С этой точки зрения характерная для того или иного ядра масса может быть «набрана» им только за счет входящих в его состав протонов, масса каждого из которых приблизительно равна единице атомных весов. Отсюда следовало, что число содержащихся в ядре каждого тяжелого атома протонов должно быть равно его атомному весу (A).

Но подобное скопление протонов сообщит ядру положительный заряд (Z), также численно равный атомному весу. Однако в действительности положительные заряды атомных ядер значительно меньше. Часть протонов должна быть, следовательно, нейтрализована электронами, находящимися в самом ядре. Число таких ядерных электронов ($Э$) определялось разностью между атомным весом и положительным зарядом ядра, т. е. $Э = A - Z$. Очевидно, что такая протонно-элек-

тронная трактовка состава атомных ядер вполне соответствует идеям водородной гипотезы. Она держалась в науке до 1932 г., когда, благодаря открытию новых элементарных частиц, стал возможен существенно иной подход к рассматриваемому вопросу.

Еще в 1930 г. было обнаружено, что при бомбардировке бериллия α-частицами выделяется какое-то излучение, легко проходящее сквозь слой свинца в несколько сантиметров толщиной. Сначала его считали состоящим из очень жестких γ-лучей. Однако затем рядом опытов было доказано (Чэдвик, 1932 г.), что в действительности «бериллиевое излучение» представляет собой поток частиц с массой, приблизительно равной единице, и зарядом, равным нулю. Частицы эти были названы *нейтронами*.

Не неся электрического заряда нейтрон не отклоняется от своего прямолинейного пути ядрами встречных атомов (если только непосредственно не сталкивается с ними) и свободно пролетает сквозь их электронные оболочки. Этим обусловлено весьма слабое задерживание нейтронов различными веществами. С другой стороны, тем же самым обусловлено ничтожно малое ионизирующее действие нейтронов на встречные атомы и молекулы, из-за чего их пути не могут быть непосредственно сфотографированы в конденсационной камере.

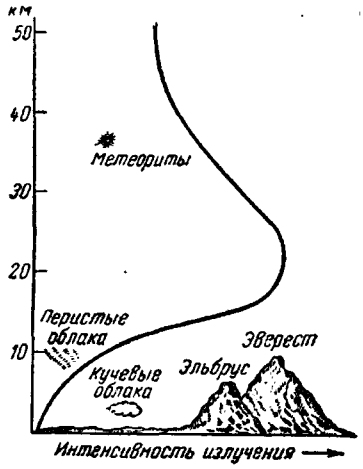


Рис. XVI-17. Кривая изменения общей интенсивности космических лучей с высотой.

Что касается природы нейтрона, то его после открытия считали продуктом тесного соединения протона и электрона. С этой точки зрения нейтрон являлся сложной частицей, построенной из двух более простых. Однако уже через год выяснилось, что возможно и иное представление.

При работах с конденсационной камерой было замечено, что изредка в ней появляются следы каких-то частиц даже в том случае, если никакое излучение извне намеренно не впускается. При помощи специально разработанного метода автоматического фотографирования удалось заснять более 500 таких самопроизвольно возникающих следов (Блэккетт и Оккиалини, 1933 г.). Оказалось, что большинство из них отвечает путям отдельных быстро летящих электронов. Однако на некоторых фотографиях имелись целые группы таких следов, притом расходящихся из какой-то одной точки, лежащей обычно внутри материала камеры. Подобные «ливни» (а также пути отдельных электронов), как правило, направлены сверху вниз.

Возникновение ливней происходит под действием постоянно проникающих на Землю из мирового пространства *космических лучей*. Результаты изучения последних позволили установить, что с увеличением высоты над уровнем моря их общая интенсивность изменяется по кривой, показанной на рис. XVI-17.

Своим происхождением космические лучи обязаны, по-видимому, главным образом изредка происходящим во Вселенной взрывам звезд. Они неоднородны по составу и обладают громадными запасами энергии, вследствие чего задерживающее действие на них различных веществ весьма мало. Так, непосредственным опытом было доказано, что слой воды толщиной в километр задерживает их еще не полностью.[8]

Взаимодействуя с ядрами атомов, космические лучи и вызывают те явления ливней, которые изредка наблюдаются в конденсационной камере. Подвергнув ее действию магнитного поля, Блэккетт и Оккиалини обнаружили наличие на некоторых фотографиях «вилок», состоящих из двух следов, однотипных по характеру и длине, но отклоненных в противоположные стороны (рис. XVI-18). Так как один из них принадлежал электрону, второй должен был отвечать частице, имеющей такую же массу, как электрон, но противоположный заряд. Тем самым было убедительно подтверждено сделанное уже несколько ранее предположение о существовании *позитронов*.[4]

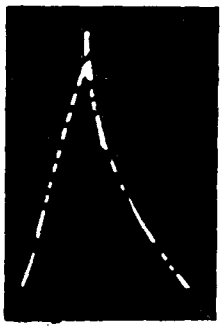


Рис. XVI-18. След пары: электрон — позитрон.

Продолжительность жизни позитрона (в воздухе) представляет величину порядка стомиллионных долей секунды. Она достаточно велика для возникновения его следа в конденсационной камере и вместе с тем достаточно мала, чтобы объяснить, почему позитрон не был ранее обнаружен другими методами. Так как комбинация позитрона с нейтроном должна дать протон, последний мог бы считаться сложной частицей, состоящей из двух более простых.[5–11]

В результате только что рассмотренных открытий, наиболее важных для химии «простых» структурных единиц, атомных ядер стало уже *четыре*: электрон, протон, нейтрон и позитрон. Из более сложных образований особое значение для химии имеют ядра гелия (α-частицы, или гелионы) и ядра дейтерия — дейтроны (дейтоны). Перечисленные частицы характеризуются следующими данными:

	электрон	протон	нейтрон	позитрон	гелион	дейтрон
Обозначение .	β, e	p	n	e^+	α	d
Заряд	1—	1+	0	1+	2+	1+
Масса	0,00055	1,00728	1,00867	0,00055	4,00150	2,01355

Массы выражены в т. н. атомных единицах, каждая из которых представляет собой $^1/_{12}$ массы атома ^{12}C (и равна $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*).

К перечисленным выше частицам необходимо добавить нейтрино (ν) и антинейтрино ($\tilde{\nu}$). Обе эти частицы не несут электрического заряда, имеют нулевую (или ничтожно малую) массу покоя и движутся со скоростью света. Различаются они характером спина (III § 5): по отношению к направлению поступательного движения нейтрино вращается справа налево, а антинейтрино — слева направо (как обычный винт).[12–18]

Сам по себе суммарный состав ядер, поскольку он определяется избыточным положительным зарядом (Z) и атомным весом (A), может быть выражен исходя не из четырех, а лишь из двух рассмотренных выше «простых» частиц. По этому вопросу возможны, вообще говоря, три различные точки зрения, схематически сопоставленные ниже:

I	II	III
Протоны (A) и *электроны* ($A-Z$)	*Протоны* (Z) и *нейтроны* ($A-Z$)	*Позитроны* (Z) и *нейтроны* (A)

Общепринятой является вторая точка зрения, согласно которой *атомное ядро слагается из Z протонов и $(A-Z)$ нейтронов*. Другим схемам противоречит ряд теоретических соображений, не допускающих наличия в ядре заряженных частиц с малой массой.

В *протонно-нейтронной* теории строения ядра элементарными считаются о б е частицы. При этом допускается возможность перехода одной из них в другую по схемам:

$$\textit{нейтрон} \rightarrow \textit{протон} + \textit{электрон} + \tilde{\nu}$$

$$\textit{протон} \rightarrow \textit{нейтрон} + \textit{позитрон} + \nu$$

С рассматриваемой точки зрения электрон или позитрон не предсуществует в тяжелой частице, а «рождается» при ее трансформации (подобно фотону при переходе возбужденного атома в нормальное состояние). Такое «рождение» электрона имеет место, в частности, при радиоактивном β-распаде.

Образующие атомные ядра частицы (протоны и нейтроны) часто объединяют под названием *нуклонов* (III § 3). Схематическое изображение состава атомных ядер элементов показано заштрихованной полосой на рис. XVI-19. Как видно из него, соотношение между числом нейтроиов ($A-Z$) и числом протонов (Z) по мере увеличения атомного номера (Z) возрастает от единицы до приблизительно 1,6. Иначе говоря, ядра тяжелых атомов относительно более богаты нейтронами. То обстоятельство, что состав ядер выражается не линией, а полосой, обусловлено наличием изотопии.[19]

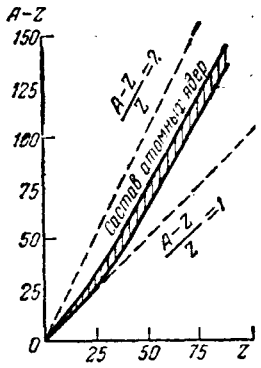


Рис. XVI-19. Схема состава атомных ядер.

О взаимном расположении отдельных составных частей ядра пока ничего определенного не известно. Создание в этом направлении какой-либо теории наталкивается прежде всего на трудности, связанные с чрезвычайной плотностью ядерной структуры. Так, радиус ядра урана не превышает $1 \cdot 10^{-12}$ *см*, что в пять тысяч раз меньше радиуса атома водорода. Между тем в ничтожном объеме этого ядра должны как-то разместиться 92 протона и 146 нейтронов.[20–31]

Несмотря на скопление в атомном ядре одноименно заряженных частиц (протонов), оно, как правило, не только самопроизвольно не распадается, но и является весьма устойчивым. Очевидно, что такая устойчивость может быть обеспечена лишь возникновением между составными частями атомных ядер каких-то мощных сил стяжения. Природа последних пока не ясна.[32–34]

Само по себе наличие в ядре мощных сил стяжения непосредственно подтверждается излагаемыми ниже соображениями, основанными на точных значениях атомных весов. Усовершенствование методов масс-спектрографии позволило установить, что массы отдельных изотопов показывают о т к л о н е н и я от целочисленности. Хотя последние и меньше 0,1% от величины массового числа, однако они все же действительно имеют место, как то видно из следующих примеров:

Тип атома	^{4}He	^{35}Cl	^{37}Cl	^{120}Sn	^{200}Hg	^{12}C
Точный атомный вес	4,00260	34,9689	36,9659	119,902	199,968	12,00000

Для нахождения масс атомных я д е р необходимо вычитать из этих данных массы внешних электронов. Например, для ядра гелия (α-частицы) получается $4{,}00260 - 2 \cdot 0{,}00055 = 4{,}00150$.

Согласно представлениям о синтезе ядер из элементарных частиц, образование ядра гелия можно рассматривать протекающим по схеме:

$2p + 2n = \alpha$. Однако при этом возникает заметное расхождение в значениях масс. По схеме образования массу α-частицы следует ожидать равной $2 \cdot 1{,}00728 + 2 \cdot 1{,}00867 = 4{,}03180$, тогда как в действительности она равна 4,00150. Разница составляет лишь 0,03030, однако ее существование все же должно быть как-то объяснено.

Путь к такому объяснению впервые наметил Д. И. Менделеев (1872 г.). «Нет повода думать, что n весовых частей одного элемента или n его атомов, давши один атом другого тела, дадут n же весовых частей, то есть, что атом второго элемента будет весить ровно в n раз более, чем атом первого. Закон постоянства веса я считаю только частным случаем закона постоянства сил или движений. Все зависит, конечно, от особого рода движения материи, и нет никакого повода отрицать возможность превращения этого движения в химическую энергию или какой-либо другой вид движения».

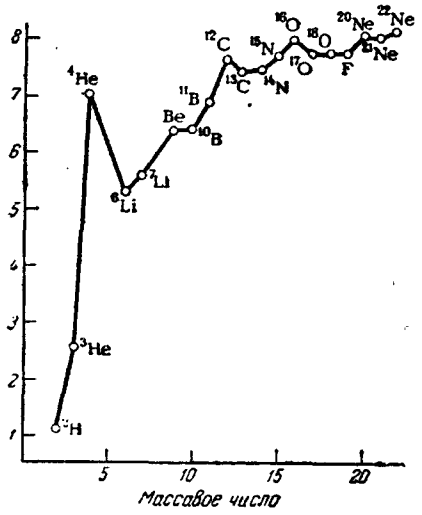


Рис. XVI-20. Энергии связи в легких ядрах (*Мэв*).

Количественная взаимосвязь между массой и энергией была вскрыта значительно позже (Эйнштейн, 1905 г.). Если массу (m) выражать в граммах, а энергию (E) в эргах, то *уравнение взаимосвязи* имеет вид $E = mc^2$, где c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ *см/сек*).

Согласно этому уравнению, каждому изменению энергии соответствует изменение массы, и обратно. Поэтому, например, масса движущегося тела больше, чем неподвижного, горячего — больше, чем холодного, и т. д. Однако ввиду громадного числового значения множителя c^2 подобные изменения массы при всех обычных процессах ничтожно малы и поэтому остаются незаметными.[35, 36]

Иначе обстоит дело при ядерных превращениях. Как показано выше, образование ядра гелия из элементарных частиц связано с заметным уменьшением массы (т. н. дефект массы). Это значит, что рассматриваемый процесс должен сопровождаться колоссальным энергетическим эффектом. Так как атомной единице массы соответствует энергия в 931 *мэв*, полное уравнение образования четырех граммов ядер гелия приобретает вид

$$2p + 2n = \alpha + 931 \cdot 0{,}03030 = \alpha + 28 \text{ мэв}$$

По расчету на 4 *г* ядер гелия это дает 646 млн. *ккал*. Для получения такого же количества энергии за счет сжигания каменного угля потребовалось бы его около 80 *т*. Сопоставление это наглядно показывает, что энергетические эффекты ядерных процессов несравнимы с наблюдаемыми при обычных химических реакциях.[37]

Если общую энергию образования из элементарных частиц того или иного ядра (т. н. упаковочный эффект) поделить на его массу, то частное от такого деления носит название «ядерной энергии связи» и дает сравнительную характеристику устойчивости соответствующих ядер. У легких атомов эта энергия меняется нерегулярно (рис. XVI-20), а затем довольно плавно возрастает до плоского максимума (около 8,6 *мэв*), охватывающего элементы 4 и 5 периодов. Далее

энергия связи начинает постепенно снижаться, доходя в 7 периоде до 7 *мэв*. Подобное уменьшение устойчивости ядер хорошо согласуется с появлением у наиболее тяжелых элементов отчетливо выраженной радиоактивности.

Дополнения

1) Как уже отмечалось ранее (§ 1), естественная радиоактивность обнаружена и у некоторых более или менее легких элементов. Однако она относится лишь к отдельным их изотопам:

	^{40}K	^{50}V	^{87}Rb	^{113}Cd	^{115}In	^{123}Te	^{138}La	^{142}Ce
Содержание в изотопной смеси, %	0,0118	0,24	27,85	12,26	95,7	0,87	0,089	11,07
Период полураспада, лет	$1{,}3\cdot10^{9}$	$6\cdot10^{15}$	$5\cdot10^{10}$	$>1\cdot10^{15}$	$5\cdot10^{14}$	$1{,}2\cdot10^{13}$	$1\cdot10^{11}$	$5\cdot10^{16}$
Характер распада	см. ниже	β	β	β	β	ЭЗ	ЭЗ	α

	^{144}Nd	^{147}Sm	^{152}Gd	^{176}Lu	^{174}Hf	^{187}Re	^{190}Pt	^{204}Pb
Содержание в изотопной смеси, %	23,87	15,08	0,205	2,59	0,18	62,93	0,0127	1,40
Период полураспада, лет	$2\cdot10^{15}$	$1{,}1\cdot10^{11}$	$1{,}1\cdot10^{14}$	$5\cdot10^{10}$	$2\cdot10^{15}$	$4\cdot10^{10}$	$5\cdot10^{11}$	$1{,}4\cdot10^{17}$
Характер распада	α	α	α	β	α	β	α	α

Из приведенных данных видно, что периоды полураспада очень велики, т. е. радиоактивность выражена слабо.

2) Испытывающий на 88% β-распад (с переходом в ^{40}Ca) и на 12% e-захват (с переходом в ^{40}Ar) изотоп ^{40}K играет большую роль в тепловом балансе Земли. Хотя ежегодное выделение тепла природным калием (смесью изотопов) составляет лишь $2{,}6\cdot10^{-6}$ *кал/г* против 0,7 и 0,2 *кал/г* соответственно для урана и тория (вместе с продуктами их распада), зато калия гораздо больше. В поверхностном слое земной коры (на глубине до 16 *км*) ежесекундно распадается 9,5 *кг* U, 0,7 *кг* Th и 1,3 *кг* K (причем образуется 8,9 *кг* Pb, 1,3 *кг* He, 1,2 *кг* Ca и 0,1 *кг* Ar). Было подсчитано, что из всего радиогенного тепла Земли около 90% падает в настоящее время на U (с продуктами его распада), приблизительно по 5% приходится на долю Th и K, тогда как все остальные приведенные выше элементы вместе дают менее 0,1%. Предполагается, что в прошлом нашей планеты выделение радиогенного тепла было гораздо значительнее современного. На рис. XVI-21 схематически показан вероятный ход относительного выделения радиогенного тепла со времени формирования Земли ($\sim 5\cdot10^{9}$ лет) и до настоящего времени.

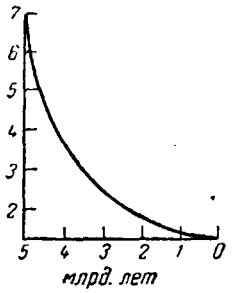


Рис. XVI-21. Относительное выделение радиогенного тепла в прошлом Земли.

3) Существование космических лучей было открыто в 1912 г. Сначала их считали необычайно жестким γ-излучением, но затем выяснилось, что в состав **первичных** космических лучей входят главным образом положительно заряженные частицы — протоны (92,9%), отчасти ядра гелия (6,3%) и с очень небольшим содержанием (0,8%) ядра более тяжелых атомов (преимущественно углерода, кислорода и азота), а также сравнительно небольшое число электронов. Все эти частицы обладают огромными энергиями (до 10^{21} *эв*) и несутся в мировом пространстве с колоссальными скоростями. Как видно из рис. XVI-22, по мере увеличения энергии частиц первичного космического излучения число их быстро уменьшается.

Попадая в земную атмосферу, они уже на высоте около 50 *км* начинают заметно взаимодействовать с ядрами встречных атомов, что ведет к образованию главным образом *пионов*, которые представляют собой частицы с массами порядка 0,15 (в единицах атомных весов). Заряд их может быть и отрицательным, и положительным, и нулевым. Сами по себе частицы эти очень неустойчивы (в состоянии покоя они могут существовать не более стомиллионных долей секунды).

В слое атмосферы от 50 до 20 *км* почти все первичные космические лучи расходуют свою энергию, которая передается вызванному ими вторичному космическому излучению. Последнее слагается в основном из *мюонов* (частиц с массами порядка 0,11 в единицах атомных весов, единичным отрицательным или положительным зарядом и временем жизни $2 \cdot 10^{-6}$ *сек*), электронов, позитронов и γ-лучей. Общая ионизирующая способность космического излучения (измеренная при помощи ионизационного счетчика) максимальна на высоте 22 *км*, а по мере дальнейшего уменьшения высоты ослабевает (рис. XVI-17).

Доходящие до поверхности Земли вторичные космические лучи могут быть подразделены на «мягкие» и «жесткие». Первые поглощаются десятисантиметровым слоем свинца и состоят в основном из электронов и позитронов. Вторые состоят главным образом из мюонов и обладают гораздо большей проникающей способностью. Каждый квадратный сантиметр земной поверхности на уровне моря ежеминутно получает в среднем 1 частицу космического излучения, а на высоте 5 *км* — 15 частиц. Энергия большинства из них исчисляется тысячами *мэв* (тогда как у наиболее жестких лучей естественно-радиоактивного происхождения она составляет лишь около 9 *мэв*). По космическим лучам имеются монографии *.

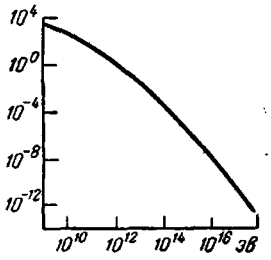


Рис. XVI-22. Зависимость числа космических частиц (на $м^2/сек$) от их энергий.

4) Отвечающие позитронам следы в находящейся под действием магнитного поля конденсационной камере впервые наблюдались Д. В. Скобельцыным (1929 г.), но были приняты за следы электронов, попадающих в камеру снизу. Объяснение подобных следов в качестве принадлежащих позитронам дано Андерсоном (1932 г.), а правильность такого объяснения окончательно установлена описанными в основном тексте опытами Блеккетта и Оккиалини.

5) Показанная на рис. XVI-18 пара возникла путем одновременного «рождения» электрона и позитрона по схеме γ = электрон + позитрон. Такой процесс может осуществляться при прохождении фотона с энергией выше 1,02 *мэв* вблизи ядра какого-либо атома (вероятность его пропорциональна энергии фотона и квадрату заряда ядра). Избыточная энергия фотона (сверх 1,02 *мэв*) переходит при этом в кинетическую энергию ядра и «новорожденных» частиц. Напротив, взаимодействие позитрона с электроном приводит к их превращению в фотоны, общая энергия которых равна 1,02 *мэв* (плюс суммарная кинетическая энергия обеих частиц). Этим и завершается краткое земное существование позитрона.

6) Переходы вещества (т. е. форм материи, обладающих массой покоя) в кванты энергии носят название аннигиляции соответствующих частиц. Подобные процессы (и обратные им) не вызывают принципиальных возражений. Действительно, «изменчивость всех форм материи и ее движения всегда были опорой диалектического материализма» (Ленин).

7) Время жизни позитронов зависит от их первоначальной энергии и электронной плотности в тормозящем веществе. Обычно аннигиляция осуществляется за время порядка 10^{-8} (в газах), 10^{-9} (в жидкостях) или 10^{-10} *сек* (в металлах). Однако непосредственно аннигиляции подвергаются не все позитроны. Некоторые из них после достаточного замедления предварительно захватывают электрон, образуя систему e^+e^-, вращающуюся вокруг общего центра тяжести. Такая система носит название *позитроний* (e^+e^-) (Ps). Расстояние $d(e^+e^-)$ в нем равно 1,06 Å, а энергия связи между образующими его частицами — 6,8 *эв*.

8) Существует два вида атомов позитрония. При параллельности спинов позитрона и электрона образуется орто-позитроний (Ps^o), собственное время жизни кото-

* Добротин Н. А. Космические лучи. М., Изд-во АН СССР, 1963. 127 с.

Мурзин В. С., Сарычева Л. И. Космические лучи и их взаимодействие. М., Атомиздат, 1968. 391 с.

рого $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ *сек*, а аннигиляция идет с возникновением трех фотонов. Напротив, при антипараллельности спинов образуется (примерно в 3 раза реже) п а р а-позитроний (Ps^n), характеризующийся несколько большей (на $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ *эв*) энергией связи, гораздо меньшим собственным временем жизни ($\tau = 1{,}25 \cdot 10^{-10}$ *сек*) и аннигиляцией с возникновением двух фотонов.

9) Взаимодействие позитрония с различными веществами представляет значительный интерес для химии как само по себе, так и потому, что Ps может считаться легким изотопом атома H. Из-за кратковременности существования позитроний изучать это взаимодействие химическими методами нет возможности, но такая возможность дается методами ядерной физики. Хотя одновременное содержание Ps обычно составляет лишь несколько атомов на $см^3$ тормозящего вещества, фиксация большего или меньшего ускорения их аннигиляции, а также характера и направленности возникающих γ-квантов позволяет делать некоторые важные выводы.

В общем было установлено, что атомы Ps ведут себя аналогично атомам H, но реакции с их участием протекают гораздо быстрее. Энергии связей Ps с анионами меньше, чем у H (например, в PsOH и HOH они равны соответственно 30 и 119 *ккал/моль*). По позитронию имеется монография *.

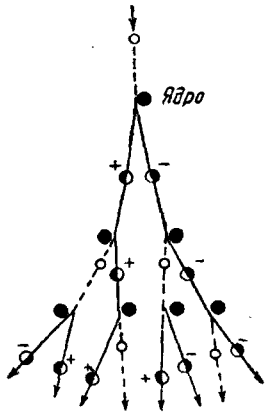


Рис. XVI-23. Схема развития ливня.

10) При пролетании вблизи атомного ядра достаточно быстрого электрона или позитрона происходит потеря им части энергии путем излучения фотона. Вероятность возникновения этого «т о р м о з н о г о и з л у ч е н и я» пропорциональна скорости частицы и квадрату заряда ядра. Энергия образующегося фотона может быть весьма различной, но всегда равна кинетической энергии, потерянной электроном или позитроном.

Так как способность частицы к тормозному излучению обратно пропорциональна квадрату ее массы, для мюонов оно уже несравненно менее характерно. Резким уменьшением потерь на тормозное излучение обусловлена гораздо бо́льшая «жесткость» мюонов по сравнению с электронами и позитронами.

11) Сочетание тормозного излучения с «рожденнем пар» и создает возможность возникновения л и в н е й за счет космических лучей. На рис. XVI-23 показана схема развития такого ливня, родоначальником которого является фотон большой энергии (как видно из самой схемы, таким же родоначальником может быть достаточно быстрый электрон или позитрон). Происходящее быстрое увеличение числа частиц сопровождается соответствующим уменьшением их энергий. Изучение иногда возникающих в атмосфере очень больших ливней показало, что энергия их родоначальников может доходить до огромных значений порядка 10^{20} *эв*.

12) Необходимость существования н е й т р и н о первоначально (1931 г.) вытекала из теоретических соображений. Например, энергия β-распада того или иного радиоактивного элемента должна быть постоянна, а в действительности электроны вылетают с очень различными скоростями, т. е. и энергиями (рис. XVI-3). Это противоречие снимается, если допустить, что одновременно вылетает нейтрино (фактически — антинейтрино), энергия которого определяется разностью между максимально возможной и характерной для данного электрона.

13) По отсутствию электрического заряда и массы покоя, а также широким возможностям энергетических различий, нейтринные частицы сходны с фотонами. Однако проникающая способность тех и других очень различна: если фотоны многими веществами более или менее легко поглощаются (т. е. передают им свою энергию), то для нейтрино все вещества практически прозрачны. Поэтому они не поддаются прямому

* Г о л ь д а н с к и й В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., «Наука», 1968. 173 с.

наблюдению. Однако реальность их существования доказана тщательным изучением некоторых ядерных эффектов. По нейтрино имеется монография *.

14) Земная поверхность незаметно для нас непрерывно пронизывается колоссальными потоками нейтрино (главным образом, от Солнца и звезд) и антинейтрино (главным образом, от β-распадов в самой Земле). По приблизительной оценке сквозь каждый *см*^{2} ежесекундно проходит 10^{11} нейтрино и 10^7 антинейтрино. Искусственное получение мощных потоков нейтрино пока невозможно, но источником таких потоков антинейтрино может служить ядерный реактор.

15) Помимо упомянувшихся в основном тексте, известно много частиц и отвечающих им античастиц, которые пока могут считаться «простыми». По признаку возрастания масс их принято делить на *лептоны*, *мезоны* и *барионы* (*нуклоны* и *гипероны*). К лептонам относятся нейтрино, антинейтрино, электрон, позитрон и мюоны, а к нуклонам — нейтрон, антинейтрон ($\bar{n}$), протон и антипротон ($\bar{p}$). Продолжительность жизни других «простых» частиц и античастиц не превышает 10^{-7} *сек*. Как правило, их существование и характеристики устанавливались по особенностям вызываемых ими следов в толстослойных фотопленках. По элементарным частицам имеется монография **.

16) Открытые первоначально в космических лучах *мюоны* (μ^- и μ^+) интересны для химии тем, что в известных условиях (при достаточном замедлении) μ^+ может взаимодействовать с электроном, образуя атом *мюония* (μ^+e^-) с временем жизни $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ *сек*. Так как мюон в 207 раз тяжелее электрона, мюоний (Mu) стоит ближе к атому H, чем позитроний. В частности, его ядерное расстояние и энергия связи таковы же, как у атома водорода (несмотря на то что протон примерно в 9 раз тяжелее мюона). Изучен мюоний хуже позитрония.

17) С другой стороны, достаточно замедленный μ^- способен захватываться атомными ядрами, образуя т. н. *мезоатомы*. Примером их может служить $Li^+\mu^-$ с временем жизни $2 \cdot 10^{-6}$ *сек*. Свойства мезоатомов почти не изучены. По позитронию, мюонию и мезоатомам имеется обзорная статья ***.

18) Подобные же мезоатомы, но с гораздо меньшим временем жизни, способны образовывать и относящиеся к группе мезонов *пионы*. Из них π^- и π^+ в 273 раза тяжелее электрона. Они самопроизвольно распадаются по схемам $\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}$ или $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu$ за $2 \cdot 10^{-8}$ *сек*. Выделяющиеся при этом «мюонные» нейтрино и антинейтрино по своему поведению в ядерных реакциях отличаются от обычных (чем обусловлено такое отличие — пока не ясно). Не несущий электрического заряда π^0 характеризуется относительной массой 264 и временем жизни 10^{-16} *сек*. Распадается он с образованием двух γ-квантов.

19) Интересные результаты дает сопоставление относительной распространенности в земной коре атомов с различным числом ядерных протонов и нейтронов (в ат.%):

Число протонов	четное	нечетное	четное	нечетное
Число нейтронов	четное	четное	нечетное	нечетное
Общее содержание	73,17	25,77	1,03	0,03

Если исключить из первой графы кислород (52,3%), то становится особенно очевидным, что четность или нечетность числа протонов имеет сравнительно небольшое значение. Напротив, зависимость распространенности атомов в природе от четности или нечетности числа их ядерных нейтронов выражена очень резко. Чем обусловлена эта зависимость, пока не ясно. Атомы разных элементов, содержащие одинаковое число нейтронов в ядре, называют изотопами. По нейтронам имеется монография ****.

20) Радиусы (r) отдельных атомных ядер могут быть приближенно выражены формулой $r = 1{,}5\ A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ *см*. Отсюда следует, что объем ядра прямо пропорционален его массе (A) и плотность всех ядер приблизительно одинакова. Она выражается

* Марков М. А. Нейтрино. М., «Наука», 1964. 163 с.

** Форд К. Мир элементарных частиц. Пер. с англ., под ред. Е. М. Лейкина. М., «Мир», 1965. 312 с.

*** Гольданский В. И., Фирсов В. Г., Успехи химии, 1971, № 8, 1353.

**** Власов Н. А. Нейтроны. Изд. 2-е. М., «Наука», 1972, 561 с.

колоссальной цифрой порядка 10^{14} *г/см*^{3}, т. е. один кубический сантиметр ядерного вещества должен был бы весить 140 млн. *т*.

21) Для некоторых ядер характерна форма не шара, а вытянутого относительно оси спина (например, у Al) или сплюснутого (например, у Cl) эллипсоида вращения. Вследствие неравномерности распределения заряда такие ядра имеют электрический квадрупольный момент (рис. XVI-24). Электрические дипольные моменты у ядер не возникают.

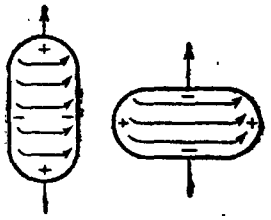


Рис. XVI-24. Квадрупольные моменты ядер.

22) Если число и протонов, и нейтронов не является одновременно четным, атомное ядро обладает определенным спином (III § 5) и собственным магнитным моментом. Последний измеряется ядерными магнетонами, по своей величине в 1836 раз меньшим, чем обычные электронные (XIV § 1 доп. 53). В частности, магнитный момент протона равен 2,8 таких магнетона. Для радиуса протона дается значение $7 \cdot 10^{-14}$ *см*.

23) Подобно электронному, ядерный магнетизм может быть использован для получения сверхнизких температур (XIV § 1 доп. 66). Именно таким путем (с предварительным электронным магнитным охлаждением) была в лабораторных условиях достигнута наинизшая полученная пока температура $-1 \cdot 10^{-6}$ °K.

24) Наличие у многих атомных ядер (^{1}H, ^{2}D, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F и др.) собственных магнитных моментов позволяет использовать для изучения содержащих такие атомы химических соединений метод *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР), который в принципе аналогичен электронному парамагнитному резонансу (XIV § 1 доп. 56), но работает на радиоволнах метрового диапазона. В качестве примера на рис. XVI-25 показан характер его сигналов для OH^-, H_2O и H_3O^+ (заключенных в твердом теле).

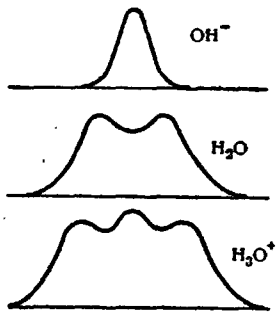


Рис. XVI-25. Характер сигналов ЯМР.

25) Смещение сигналов ЯМР одинаковых ядер в зависимости от их окружения называется химическим сдвигом и измеряется (по смещению напряженности магнитного поля) относительно какого-либо стандартного вещества, в молекулах которого все магнитные ядра структурно неразличимы. Для наиболее часто используемой (главным образом, в органической химии) разновидности ЯМР — протонного магнитного резонанса (ПМР) таким веществом может служить, например, бензол. Схема химических сдвигов ПМР в этиловом спирте показана на рис. XVI-26.

Размеры и характер таких химических сдвигов дают ценные указания по ряду вопросов, связанных со строением молекул и их реакционной способностью. Поэтому метод ЯМР довольно широко применяется в химии. По нему имеются монография * и ряд обзорных статей **.

26) Значительно менее используется для химических целей *ядерный квадрупольный резонанс* (ЯКР), основанный на поглощении метровых радиоволн за счет изменения ориентации квадрупольных моментов ядер в неоднородных внутримолекулярных электрических полях, создаваемых валентными электронами. В экспериментальном отношении он отличается от ЯМР главным образом тем, что не требует обязательного

---

* Попл Дж., Шнейдер Г., Бернстейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Пер. с англ., под ред. Н. Д. Соколова. М., Издатинлит, 1962. 592 с.

** Хауссер К., Успехи химии, 1958, № 4, 403.

Чемберлен Н. Ф., Успехи химии, 1959, № 11, 1353.

Александров И. В., Успехи химии, 1960, № 9, 1138.

Голованов И. Б., Пискунов А. К., Успехи химии, 1966, № 3, 563.

Фаддин Э. И., Успехи химии, 1970, № 5, 839.

наложения на образец постоянного магнитного поля. Положение линий ЯКР сильно зависит от тонких деталей структуры исследуемого вещества, но применимость метода ограничивается его сравнительно малой чувствительностью. При помощи ЯКР пытаются, в частности, оценивать степень ионности валентных связей, но из-за трудностей трактовки эксперимента получаемые результаты нельзя считать надежными. По методу ЯКР в применении к химии имеются обзорные статьи * и специальная монография **.

27) Наличие каких-то определенных закономерностей во внутренней структуре атомных ядер наглядно подчеркивается существованием *ядерной изомерии*. Последняя обнаруживается по различному распаду отдельных ядер с одинаковыми основными характеристиками — зарядом и массой. Например, входящие в радиоактивный ряд тория ядра с зарядом 83 и массой 212 (ThC) способны испытывать и α-распад, и β-распад, причем $^1/_3$ всех ядер превращается по первому типу и $^2/_3$ — по второму. Отсюда следует, что эти ядра могут иметь по крайней мере две различные внутренние структуры (из которых одну следует рассматривать как нормальную, а другую — как отвечающую возбужденному состоянию ядра).

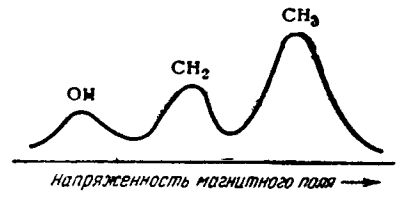


Рис. XVI-26. Схема химических сдвигов ПМР в C_2H_5OH.

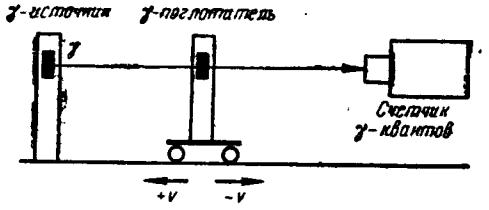


Рис. XVI-27. Принципиальная схема ЯГР.

28) Искусственное возбуждение атомных ядер может быть вызвано их облучением достаточно мощными γ-квантами. Время жизни возбужденных ядер (что часто отмечают звездочками у их символов) и энергии излучения при переходе таких ядер в нормальное состояние для отдельных случаев различны. Например, переход $^{57}Fe^* \rightarrow {}^{57}Fe +$ + 14,4 *кэв* осуществляется за 10^{-7} *сек*, а переход $^{129}Xe^* \rightarrow {}^{129}Xe + 40$ *кэв* — за 10^{-9} *сек*.

29) Важной и быстро развивающейся областью использования возбужденных ядер является выяснение некоторых вопросов, связанных с особенностями их состояния в различных кристаллических соединениях (что практически исключает радиоактивную отдачу — § 1 доп. 14). Метод, которым при этом пользуются, был предложен Мёссбауэром (1958 г.) и носит название эффекта его имени или *ядерного γ-резонанса* (ЯГР).

Резонансный обмен γ-квантом между двумя однотипными ядрами возможен только при строгом соответствии их энергетических состояний. Если оно несколько нарушено, то обмен можно восстановить незначительным усилением или ослаблением γ-кванта, сближая его источник (например, $^{57}Fe^*$) с поглотителем (кристаллом, содержащим ^{57}Fe) или раздвигая их (рис. XVI-27). Необходимая для восстановления резонанса скорость перемещения (обычно порядка *мм/сек*) и характеризует состояние ^{57}Fe в данном соединении относительно некоторого содержащего его эталонного вещества (например, металлического железа). Методом ЯГР довольно широко пользуются при попытках выяснения различных химических проблем. По нему имеются монографии ***.

---

* Орвилл-Томас У., Успехи химии, 1958, № 6, 731.

Максютин Ю. К., Гурьянова Е. Н., Семин Г. К., Успехи химии, 1970, № 4, 727.

** Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л., «Химия», 1972, 536 с.

*** Гольданский В. И. Эффект Мёссбауэра и его применения в химии. М., Изд-во АН СССР, 1963. 83 с.

Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра. Пер. с англ., под ред. В. В. Скляревского. М., «Мир», 1966. 172 с.

Химические применения мёссбауэровской спектроскопии. Сборник статей. Пер. с англ., под ред. В. И. Гольданского, Л. М. Крижанского и В. В. Храпова. М., «Мир», 1970. 502 с.

30) Нормальное состояние атомного ядра отвечает занятию нуклонами его наинизших энергетических уровней. Последовательное их заполнение приводит к слоистой структуре ядер, до известной степени аналогичной строению электронных оболочек атомов. Повышенная устойчивость характерна для ядер с числом протонов или нейтронов 2, 8, 20, 28, 50, 82. Эти «магические числа» отвечают, по-видимому, полному заселению теми или иными нуклонами определенных энергетических зон ядра, схематически приведенных на рис. XVI-28 (слева показано максимальное число нуклонов каждого типа для данного уровня). Наиболее устойчивы «дважды магические» ядра, у которых зоны одновременно заполнены и протонами, и нейтронами — ^{4}He $(2p + 2n)$, ^{16}O $(8p + 8n)$, ^{40}Ca $(20p + 20n)$ и т. п. По структуре атомных ядер имеются монографии *.

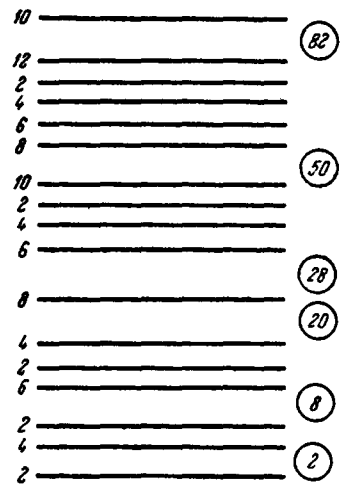


Рис. XVI-28. Схема предполагаемой последовательности ядерных энергетических уровней.

31) Интенсивность движения частиц в ядре должна быть очень велика. Ядерная единица длины — «фермн» — равна $1 \cdot 10^{-13}$ *см*. Среднее время прохождения нуклоном этого расстояния — ядерная единица времени — оценивается в 10^{-23} *сек*. При пересчете на температуру (II § 1 доп. 12) это соответствовало бы 400 млрд. градусов.

32) Основными особенностями *ядерных сил* являются их очень значительная величина (они в 10^{38} раз сильнее гравитационных) и очень малый радиус действия. Последний составляет лишь около $3 \cdot 10^{-13}$ *см*, т. е. нуклон способен взаимодействовать только со своими б л и ж а й ш и м и соседями.

33) Природа сил стяжения нейтрона с протоном трактуется как эффект, обязанный своим возникновением обмену заряженными пионами по схемам:

$$n + p \rightleftarrows p + \pi^- + p \rightleftarrows p + n$$
$$p + n \rightleftarrows n + \pi^+ + n \rightleftarrows n + p$$

Теория эта (Юкава, 1935 г.) была разработана еще до открытия пионов и правильно предсказала их свойства. Силы стяжения между однотипными нуклонами она не объясняет, но они могут быть объяснены на основе обмена нейтральными пионами (π^0).



Рис. XVI-29. Схема энергетических взаимодействий в ядре.

34) В отличие от сил стяжения взаимное отталкивание действует между в с е м и отдельными положительными зарядами ядра. Поэтому оно быстро усиливается по мере роста общего ядерного заряда (рис. XVI-29). Некоторое «разбавление» нейтронами сильно заряженных ядер ведет к повышению их устойчивости, так как более ослабляет кулоновское отталкивание, чем ядерные силы стяжения. Этим и обусловлен общий характер изменения ядерного состава (рис. XVI-19).

35) Зависимость массы частицы (m) от ее скорости (v) показана на рис. XVI-30, из которого видно, что заметное увеличение массы наступает лишь при очень больших скоростях. Так, даже для 100 тыс. *км/сек* приращение составляет только 12%, а удвоение

* Н е м и р о в с к и й П. Э. Современные модели атомного ядра. М., Атомиздат, 1960. 302 с.
К у к Ш. Структура атомных ядер. Пер. с англ., под ред. Д. М. Петрунина. М., Атомиздат, 1967. 155 с.
А д л е р И. Внутри ядра. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1968, 147 с.

массы достигается лишь при 260 тыс. *км/сек*. Напротив, в условиях еще более высоких скоростей она возрастает очень быстро, асимптотически приближаясь к бесконечности для скорости, равной скорости света в вакууме ($3 \cdot 10^{10}$ *см/сек*). Отсюда следует, что последняя недостижима ни для какой частицы, обладающей отличной от нуля массой покоя (m_0).

Сам покой частицы следует, конечно, понимать лишь как отсутствие ее механического перемещения. «Всякий покой, всякое равновесие только относительны, они имеют смысл только по отношению к той или другой определенной форме движения» (Энгельс).

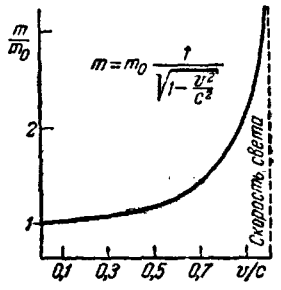


Рис. XVI-30. Зависимость массы от скорости.

36) При переходе от вакуума к другой прозрачной среде скорость света уменьшается пропорционально росту показателя преломления среды. Поэтому движение частиц со скоростью, равной и даже превышающей скорость света (в данной среде), становится иногда возможным. Подобный случай впервые наблюдался в лаборатории С. И. Вавилова для движения очень быстрых электронов в некоторых жидкостях, причем результатом являлось возникновение характерного свечения (П. А. Черенков, 1934 г.). Этот эффект находит практическое использование при изучении быстрых частиц (в космических лучах и др.).

37) Из изложенного в основном тексте вытекает, что закон сохранения веса при химических реакциях (I § 2) является не вполне точным. Так как почти каждая такая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии, должна соответственно меняться и масса реагирующих веществ. Но энергетический эффект в 1 *ккал* соответствует изменению массы лишь на $5 \cdot 10^{-11}$ *г*. По расчету на каждый грамм реагирующих веществ самой энергоемкой из всех обычных химических реакций является термическая диссоциация молекулы водорода. Энергия этой реакции составляет на 1 *г* около 50 *ккал*, что соответствует изменению массы лишь на $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ *г*. Так как эта величина лежит далеко за пределами обычной точности взвешивания, рассматриваемый закон сохраняет все свое значение для химической практики. Однако называть его законом сохранения массы было бы неправильно.

§ 4. Превращение элементов. Первые успешные опыты *искусственного* превращения элементов были произведены в 1919 г. Резерфордом, воспользовавшимся для осуществления этого процесса α-излучением радиоактивных веществ. Уже ранее было известно, что при столкновении с молекулами водорода α-частицы иногда выбивают из них протоны, которые имеют значительно бóльшие скорости и длины пробега, чем сами исходные α-частицы. Изучать это явление можно было с помощью установки, схематически показанной на рис. XVI-31.

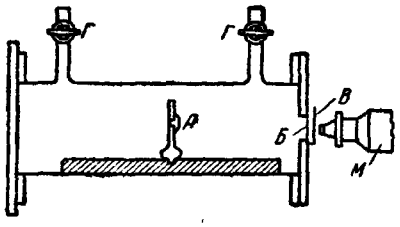


Рис. XVI-31. Схема установки Резерфорда.

Установка состоит из герметичного латунного ящика, внутри которого помещается нанесенный на пластинку ($А$) радиоактивный препарат. Боковая стенка ящика содержит небольшое отверстие ($Б$), закрытое очень тонкой металлической пластинкой. Вблизи от нее помещается экран из сернистого цинка ($В$), сцинтилляции на котором наблюдаются при помощи микроскопа ($М$). Краны ($Г$) служат для заполнения установки исследуемым газом и создания в нем пониженного давления (с целью увеличения длин пробега частиц).

Меняя расстояния от *А* до *Б* или вставляя в зазор между *Б* и *В* тонкие пластинки слюды, можно регулировать задерживание частиц на их пути до экрана и тем самым отделять более быстрые из них от более медленных. Подобным образом при работе с водородом было установлено, что даже в условиях полного задерживания α-частиц на экране иногда появляются слабые вспышки, обусловленные попаданием в него протонов. Длина их пробега (по расчету на движение в воздухе) достигала 28 *см*.

Очевидно, что выбивание протонов из молекул водорода еще не является превращением элементов. Однако заменив в приборе водород на азот, Резерфорд тоже обнаружил появление сцинтилляций, обусловленных ударами об экран быстро движущихся протонов. Максимальная длина их пробега доходила до 40 *см*, т. е. являлась иной, чем в случае водорода. Дальнейшее изучение показало, кроме того, что выбрасывание протонов происходит по всем направлениям в приблизительно одинаковых количествах. Все это определенно указывало на возникновение их из самих ядер азота под действием налетающих на эти ядра α-частиц. С подобным представлением хорошо согласовывалась и сравнительная редкость возникновения протонных сцинтилляций на экране. Подсчет их показал, что один выбитый протон приходится приблизительно на 50 000 α-частиц.

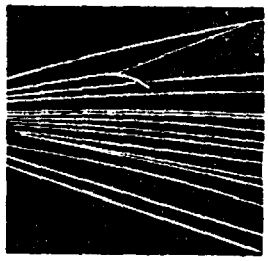


Рис. XVI-32. Столкновение α-частицы с ядром азота.

Использование конденсационной камеры для фотографической съемки следов столкновений α-частиц с ядрами позволило ближе разобраться в сущности происходящего процесса. Оказалось, что след летящей α-частицы расходится после столкновения на две ветви (рис. XVI-32). Это показывает, что разбивающая ядро α-частица захватывается им, а не отскакивает, так как в противном случае должны были бы наблюдаться три ветви (соответствующие выбитому протону, остатку от ядра и самой α-частице). То же вытекает из отношения длин пробега протона и ядерного остатка, которое должно быть тем больше, чем этот остаток тяжелее. Точное измерение обеих заснятых на подобных фотографиях ветвей определенно указывало на то, что масса ядерного остатка азота не 13, а 17. Весь процесс является поэтому ядерной реакцией замещения.

Так как при переходе от исходных атомов к конечным должны сохраняться не только суммы массовых чисел, но и суммы атомных номеров (т. е. зарядов ядер), эта реакция может протекать лишь с образованием изотопа кислорода по схеме:

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} = {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{17}_{8}\mathrm{O}$$

Подсчет на основании длин пробегов показывает, что общая кинетическая энергия образующихся из ядра азота продуктов меньше, чем налетающей α-частицы.

В соответствии с уравнением взаимосвязи энергетический эффект ядерной реакции определяется разностью масс начальных и конечных продуктов. Для данного случая имеем: 14,00307 + 4,00260 = 18,00567 и 16,99913 + 1,00783 = 18,00696, т. е. конечные продукты тяжелее начальных. Это значит, что рассматриваемое превращение элементов протекает с поглощением энергии (1,2 *мэв*). Напротив, подобный же процесс по схеме

$$^{4}\mathrm{He} + {}^{27}\mathrm{Al} = {}^{1}\mathrm{H} + {}^{30}\mathrm{Si}$$

идет с выделением энергии (2,4 *мэв*). Вместе с тем превращение Al осуществляется еще реже, чем азота: протон выбивается в данном случае лишь одной α-частицей из каждых 125 тысяч.

Превращаемые количества элементов в обоих случаях ничтожны. Например, для получения кубического миллиметра водорода из алюминия потребовалось бы более 6 лет подвергать его воздействию α-лучей,

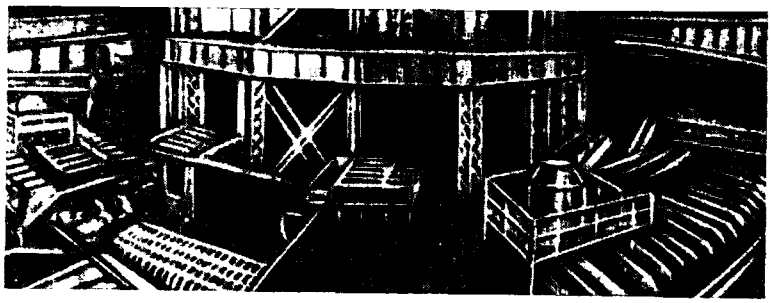


Рис. XVI-33. Общий вид небольшого циклотрона.

выделяемых килограммом радия. Очевидно, что подобные процессы не могут быть практически использованы.

Обусловлено это в значительной степени тем, что бомбардировка α-частицами радиоактивного происхождения почти не поддается регулированию. С одной стороны, нет возможности сколько-нибудь широко изменять число «снарядов» и мощность каждого из них, с другой — вне контроля остается направление их полета. Число удачных попаданий поэтому ничтожно мало по сравнению с числом произведенных выстрелов, и ядерное превращение осуществляется лишь одной α-частицей из нескольких десятков или сотен тысяч.

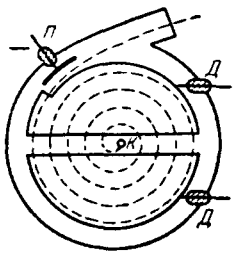


Рис. XVI-34. Схема работы циклотрона.

Несравненно более широкие перспективы открывает метод обстрела атомных ядер искусственно получаемым потоком заряженных частиц — протонов, дейтронов и гелионов. Частицы эти легко образуются при действии электрических разрядов на соответствующий разреженный газ (водород, дейтерий или гелий), причем из литра последнего может быть, вообще говоря, добыто больше «снарядов», чем испускается за неделю тонной чистого радия. Подвергая полученные частицы комбинированному воздействию электрического и магнитного полей, удается собрать их в узкий пучок, сообщить ему ту или иную скорость и пустить его по заданному направлению. Подобный пучок заряженных частиц является, следовательно, в высокой степени управляемым, что принципиально отличает рассматриваемый метод от обстрела ядер α-частицами радиоактивного происхождения.

Наиболее практически применимым аппаратом для получения мощных потоков быстро движущихся заряженных частиц является *циклотрон*, общий вид которого показан на рис. XVI-33. Основная рабочая часть циклотрона состоит из располагаемых в вакуумной камере на некотором расстоянии друг от друга полых внутри металлических полудисков (*Д*, рис. XVI-34). Оба они присоединены к генератору перемен-

ного тока высокой частоты и находятся под действием направленного нормально к их плоскости сильного магнитного поля.

Поступающий из центральной части аппарата (K) в пространство между обоими полудисками («дуантами») циклотрона пучок заряженных частиц под действием магнитного поля приходит в круговое движение. Частота переменного электрического поля подбирается при этом таким образом, чтобы каждый раз, когда частицы находятся между обоими полудисками, они получали ускорение. Благодаря наличию последовательного его нарастания общий путь пучка приобретает форму спирали. В конце этого пути поток частиц отклоняется отрицательно заряженной пластиной ($П$) и выходит из аппарата с отвечающей заданным условиям скоростью.[1, 2]

Еще до разработки конструкции циклотрона (1932 г.) большое число ядерных превращений было изучено с использованием в качестве «снарядов» α-частиц радиоактивного происхождения. Однако наличие на самой α-частице двух положительных зарядов ограничивало применимость этого метода сравнительно легкими элементами: при переходе к атомам с большими положительными зарядами ядер отталкивание ими α-частиц настолько возрастает, что вероятность проникновения последних в ядро становится ничтожно малой. Поэтому превращения под действием α-частиц радиоактивного происхождения наблюдались лишь у элементов с порядковыми номерами не выше приблизительно двадцати.[3]

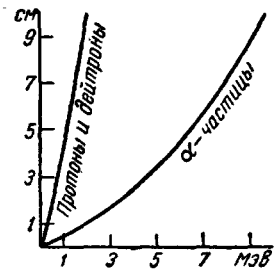


Рис. XVI-35. Энергия и длина пробега в воздухе.

В то время как максимальная энергия α-частиц радиоактивного происхождения составляет 8,8 *мэв* (ThC′), при помощи современных циклотронов удается получать направленные потоки заряженных частиц с энергиями в десятки тысяч *мэв* и такой мощности, которая превышает число α-частиц, испускаемых за то же время килограммом чистого радия. Область приложимости обстрела α-частицами тем самым сильно расширяется.

Однако еще большие возможности открывает использование протонов и дейтронов. Как видно из рис. XVI-35, их проникающая способность при равной кинетической энергии много выше, чем у α-частиц. Обусловлено это вдвое большим зарядом последних, вследствие чего связанная с потерей энергии ионизация ими встречных молекул гораздо значительнее. Вместе с тем меньший заряд протонов и дейтронов сильно облегчает их сближение с атомными ядрами.

При помощи протонов и дейтронов осуществлены превращения большинства химических элементов. В качестве примера ниже приводится реакция, вызываемая протонной бомбардировкой алюминия:

$$^{1}H + {}^{27}Al = {}^{4}He + {}^{24}Mg$$

Процесс этот идет со сравнительно небольшим выделением энергии (1,6 *мэв*). По существу он обратен тем, которые обычно наблюдаются при бомбардировке α-частицами: если там имеет место усложнение ядра, то здесь происходит, наоборот, его упрощение.

На рис. XVI-36 показан запечатленный толстослойной фотопленкой результат дейтронной бомбардировки азота, выражающийся реакцией по схеме

$$^{2}D + {}^{14}N = 4\,{}^{4}He$$

Реакция эта сопровождается значительным энергетическим эффектом (6,3 *мэв*), которым и обусловлена большая кинетическая энергия образующихся α-частиц. Как видно из рисунка, длины их пробега в фотопленке исчисляются лишь микронами или немногими десятками микронов, т. е. не сравнимы с длинами пробегов в воздухе.[4–6]

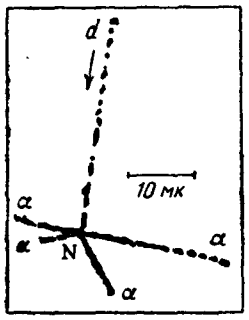


Рис. XVI-36. След превращения азота в гелий.

Наиболее эффективным «снарядом» для осуществления ядерных превращений является нейтрон. Отсутствие собственного электрического заряда чрезвычайно облегчает нейтроиам внедрение в атомные ядра при лобовых столкновениях. Поэтому вероятность осуществления ядерных превращений под действием нейтронов гораздо выше, чем под действием α-частиц, дейтронов илн протонов.

Простейшим источником нейтронов может служить стеклянная ампула, содержащая порошок бериллия в смеси с солью радия. При наличии 0,1 *г* последней реакция по схеме

$$^4\mathrm{He} + {}^9\mathrm{Be} = {}^{12}\mathrm{C} + n + 5{,}7 \text{ } мэв$$

ведет к образованию нескольких сот тысяч нейтронов в секунду.

Значительно более нитеисивные их потоки могут быть получены с помощью циклотрона путем бомбардировки пластинки металлического бериллия дейтронами:

$$^2\mathrm{D} + {}^9\mathrm{Be} = {}^{10}\mathrm{B} + n + 4{,}4 \text{ } мэв$$

Выход нейтронов начинается при энергии дейтронов около 5 *мэв* и быстро повышается с ее увеличением. Хотя циклотрон средних размеров может давать 10^{12} нейтронов в секунду, однако использовать для ядерных превращений удается лишь небольшую их часть.

Получаемые тем или иным путем нейтроны обычно обладают громадной начальной скоростью и большой киистической энергией. Как уже отмечалось ранее, подобные быстрые нейтроны легко проходят сквозь довольно толстые слои разных веществ. Существенно важно то обстоятельство, что завнсимость «прозрачиости» последних от их природы по отношению к нейтронам имеет совершенно иной характер, чем в прочих случаях. Например, все виды радиоактивного излучения задерживаются свинцом несравненно лучше, чем водой, тогда как для нейтронов имеет место обратное (рис. XVI-37).

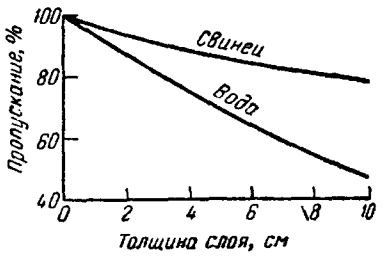


Рис. XVI-37. Прозрачность для быстрых нейтронов.

Обусловлено это тем, что задерживаиие быстрых нейтронов происходит в основном путем потери ими скорости при соударениях с ядрами встречных атомов. Так как передача кинетической энергии нейтрона встречному ядру осуществляется тем эффективиее, чем это ядро легче, наиболее сильное задерживающее влияние на быстрые нейтроны при прочих равных условиях оказывает среда, образованная самыми легкими атомами.

В результате потери скорости при соударениях кинетическая энергия нейтронов становится в конце концов соизмеримой с кинетической эиергией молекул обычного газа. Подобные нейтроны носят название «тепловых». Из изложенного следует, что для замедления нейтронов до-

статочно пропустить их поток сквозь более или менее толстый слой вещества, богатого легкими атомами (обычно пользуются графитом, парафином или водой).[7]

Характер протекания нейтронных реакций сильно зависит от скорости нейтрона. После захвата быстрого нейтрона ядро обычно выбрасывает или α-частицу, или протон. Напротив, захват медленного нейтрона обычно сопровождается лишь испусканием γ-луча с образованием более тяжелого изотопа исходного элемента. Так ведет себя, например, кадмий, слой которого толщиной в 1 *мм* почти полностью задерживает тепловые нейтроны.

Простейший пример идущей с участием нейтронов ядерной реакции дает протий (^1H), переходящий при захвате медленного нейтрона в дейтерий:

$$^1H + n \rightarrow {}^2D + \gamma$$

Испускаемый фотон (γ) обладает энергией 2,2 *мэв*. Реакция эта частично имеет место при бомбардировке нейтронами парафина или воды и в принципе может служить методом синтетического получения тяжелого водорода. В отличие от обычной тяжелая вода (D_2O) почти не захватывает нейтроны.[8]

Из многочисленных других нейтронных реакций рассмотрим в качестве примера взаимодействие нейтронов с ядрами ^{14}N, которое может осуществляться по четырем различным схемам:

$$^{14}N + n + 0{,}2\ мэв = {}^{11}B + {}^4He$$
$$^{14}N + n = {}^{14}C + {}^1H + 0{,}6\ мэв$$
$$^{14}N + n + 4{,}0\ мэв = {}^{12}C + {}^3H$$
$$^{14}N + n + 10{,}5\ мэв = {}^{13}N + 2n$$

Возможность протекания первой реакции (наиболее обычной) обеспечивается кинетической энергией поглощаемого нейтрона сравнительно легко. Напротив, две последние реакции требуют большой затраты энергии и поэтому могут протекать только под воздействием достаточно быстрых нейтронов. Одним из продуктов третьей реакции является изотоп водорода с массой 3 — т. н. тритий (Т), распространенность которого в природе ничтожно мала (один атом трития приходится примерно на 10^{18} атомов протия). В результате четвертой реакции происходит как бы «размножение» нейтронов.[9–12]

Использование рассмотренных в настоящем параграфе методов воздействия на атомные ядра дает возможность искусственно осуществлять превращения всех элементов. Однако, в отличие от естественных радиоактивных превращений, описанные выше ядерные реакции протекают лишь до тех пор, пока имеет место внешнее воздействие. Мост между теми и другими процессами был перекинут открытием искусственной радиоактивности.

Дополнения

1) По различным превращениям атомных ядер имеется монография*. Для обеспечения правильной работы циклотрона разгоняющее поле должно находиться в резонансе с оборотами частиц, которые зависят от их зарядов и масс. При наличии смеси изотопов условия резонанса будут выполняться для каждого из них в отдельности.

* Гольданский В. И., Лейкин Е. М. Превращения атомных ядер. М., Изд-во АН СССР, 1958. 426 с.

Поэтому циклотрон может служить в качестве масс-спектрографа. Масса каждого из изотопов вычисляется при этом по напряжению магнитного поля и частоте электрического, обеспечивающим вылет непрерывного потока частиц. Таким путем был, в частности, выделен изотоп гелия с массой 3. Для разгона до заданных скоростей электронов сконструирован аналогичный в принципе аппарат — *бетатрон*.

2) Область использования циклотрона и бетатрона ограничена быстрым возрастанием массы частиц при их очень больших скоростях (рис. XVI-30), что нарушает условия резонанса. Сохранить эти условия можно путем использования принципа *синхротрона*, т. е. ускорителя, учитывающего изменение массы частиц. Такой учет осуществляется путем соответствующего изменения либо частоты переменного электрического поля, либо напряженности магнитного, либо и того и другого вместе. Различные вариаиты синхротронов носят названия синхроциклотронов, фазотронов, синхрофазотронов и т. д. При помощи этих ускорителей могут быть получены частицы с энергиями порядка десятков тысяч *мэв*. Так, серпуховской синхротрон позволяет доводить энергию протонов до 76 млрд. *эв* (76 *Гэв*).

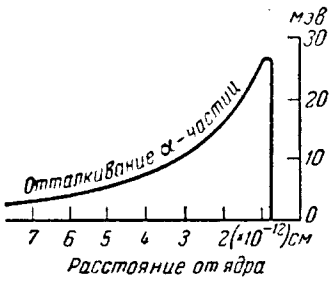


Рис. XVI-38. Энергетический барьер ядра урана.

3) Применимость основного закона электростатики к взаимодействию заряженных частиц экспериментально подтверждена для расстояний вплоть до 10^{-12} *см*. На рис XVI-38 показана схема энергетического барьера урана для α-частиц, т. е. кривая усиления отталкивания по мере их приближения к ядру. При расстояниях меньше $1 \cdot 10^{-12}$ *см* преобладание переходит к ядерным силам стяжения.

4) Так как разложение дейтрона на нейтрон и протон требует сравнительно небольшой затраты энергии (2,2 *мэв*), оно может происходить под действием силового поля атомных ядер. При этом протон отбрасывается, а нейтрон захватывается ядром. Результатом является ядерная реакция, в своей первой стадии протекающая не внутри ядра, а около него. Очевидно, что для протонов подобный ход процесса невозможен, а для α-частицы он крайне невероятен из-за ее большой энергии связи (рис. XVI-20).

5) Обычной первой стадией ядерного превращения под действием налетающей извне частицы является захват последней, вследствие чего в ядре создается метастабильное состояние, характеризующееся наличием избытка внутренней энергии. Такое состояние может быть наглядно описано при помощи представления о «температуре» ядер (Я. И. Френкель, 1936 г.). С этой точки зрения захват частицы сопровождается резким повышением температуры ядра. Среднее время его существования в возбужденном («нагретом») состоянии составляет, по-видимому, около 10^{-14} *сек*, т. е. очень велико по сравнению с ядерной единицей времени (10^{-23} *сек.*). Это значит, что перераспределение энергии между составными частями возбужденного ядра может происходить многократно.

Поэтому вторая стадия превращения — стабилизация ядра, т. е. освобождение его от избыточной энергии с переходом в более устойчивое состояние, — непосредственно не зависит от первой и может, вообще говоря, осуществляться различными способами. Отсюда следует, что под действием одних и тех же «снарядов» возможны различные превращения данного ядра. Если вероятности этих превращений соизмеримы, то их параллельное осуществление должно быть доступно экспериментальному наблюдению.

Правильность такого представления о ходе ядерных процессов была многократно доказана. Например, при обстреле ^{7}Li протонами первоначально образуются метастабильные ядра $\{^{8}Be\}$, которые затем параллельно испытывают два типа превращений:

$$\{^{8}Be\} \longrightarrow {}^{4}He + {}^{4}He \quad \text{и} \quad \{^{8}Be\} \longrightarrow {}^{8}Be + \gamma$$

При первом, более обычном пути метастабильное ядро распадается на две α-частицы (с энергиями по 8,7 *мэв*), при втором — оно переходит в устойчивое ядро ^{8}Be, выде-

Сканировано и объединено в книгу Кипером Русланом для http://chemister.fannet.ru

ляя фотоны с энергией 17,4 *мэв*. Для сравнения интересно отметить, что энергия наиболее жестких γ-лучей естественно-радиоактивного происхождения составляет лишь 2,6 *мэв* (ThC″).

6) Достаточно жесткие γ-лучи способны вызывать ядерные превращения, идущие обычно с отщеплением нейтронов (реже — протонов). Подобные процессы носят название ядерного фотоэффекта. Простейшими его примерами могут служить реакции

$$^{2}H + \gamma \longrightarrow {}^{1}H + n \quad \text{и} \quad {}^{9}Be + \gamma \longrightarrow {}^{8}Be + n$$

Обе они связаны со сравнительно небольшим поглощением энергии (соответственно 2,2 и 1,7 *мэв*), т. е. могут вызываться уже γ-лучами радиоактивного происхождения. Гораздо бо́льшие возможности открывают жесткие фотоны, которые могут быть искусственно получены при помощи современных синхротронов. В настоящее время изучено уже много реакций типа ядерного фотоэффекта.

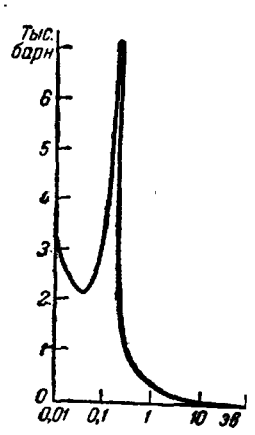


Рис. XVI-39. ЭПС захват нейтронов кадмием.

7) Число соударений, необходимое для замедления нейтрона от энергии 1,75 *мэв* до тепловой (порядка 0,03 *эв*), меняется с изменением массы ядра — замедлителя следующим образом:

Ядро — замедлитель	^{1}H	^{2}D	^{4}He	^{9}Be	^{12}C	^{16}O	^{238}U
Число столкновений	18	24	41	50	110	145	2100

Эти примерные данные наглядно иллюстрируют изложенное в основном тексте.

8) Вероятность захвата нейтронов (равно как и протекания других ядерных процессов) оценивается обычно значениями эффективных поперечных сечений (σ) соответствующих атомных ядер. Так как их радиусы имеют порядок $n \cdot 10^{-13}$ *см*, занимаемая самим ядром площадь составляет не более 10^{-24} *см*^{2}. Эта величина и принимается за единицу поперечного сечения («барн»). Значение σ применительно к тому или иному ядерному процессу вычисляется на основании экспериментальных данных.

Полное эффективное поперечное сечение (ЭПС) ядер обычно слагается из сечения захвата ($\sigma_з$) и сечения рассеивания ($\sigma_р$), т. е. $\sigma = \sigma_з + \sigma_р$. Для быстрых нейтронов оно сравнительно невелико и довольно закономерно повышается с возрастанием ядерных размеров. В качестве примера ниже сопоставлены значения σ для нейтронов с энергией в 90 *мэв*:

Ядро	^{1}H	D	Be	C	N	O	Al	Cl	Cu	Sn	Pb	U
σ	0,08	0,12	0,43	0,55	0,66	0,77	1,12	1,38	2,22	3,28	4,53	5,03

Индивидуальные особенности ядер при бомбардировке быстрыми нейтронами почти не проявляются. Напротив, при бомбардировке тепловыми нейтронами они играют основную роль, причем на сечениях захвата и рассеивания сказываются различно:

Ядро	^{1}H	Be	B	C	N	O	Al	Cd	Pb	Bi	Th	U
$\sigma_з$	0,33	0,009	755	0,0037	1,88	0,0002	0,24	2450	0,17	0,034	7,6	3,5
$\sigma_р$	20	6,1	3	4,8	10	4,1	1,5	5,3	13	9,2	10	8,2

Наиболее активен по отношению к захвату тепловых нейтронов гадолиний ($\sigma_з = 46\,000$), а наименее активны гелий ($\sigma_з = 0$), кислород ($\sigma_з = 0{,}0002$) и дейтерий ($\sigma_з = 0{,}00057$). Насколько тонкими особенностями ядер определяются значения $\sigma_з$, видно из того, что $\sigma_з = 945$ для ^{6}Li и лишь 0,033 для ^{7}Li, а высокая активность кадмия по отношению к захвату тепловых нейтронов обусловлена почти исключительно изотопом ^{113}Cd (12,3% в изотопной смеси). Рис. XVI-39 показывает, что сечение захвата очень сильно зависит и от энергии нейтрона.

9) Большое значение для обнаружения нейтронов (особенно — медленных) имеет легко протекающая ядерная реакция по схеме $^{10}B + n \rightarrow {}^{7}Li + \alpha$. Так как процесс этот экзотермичен (2,8 *мэв*), получающиеся ядра обладают кинетическими энергиями, достаточными для ионизации соседних молекул. Если в конденсационную камеру или ионизационный счетчик ввести некоторое количество BE_3, то за счет приведенной выше реакции оба прибора становятся способными регистрировать поступающие в них нейтроны. Подобным же образом можно сделать чувствительными к нейтронам и фотопленки. Как видно из рис. XVI-40, вероятность поглощения бором нейтрона тем меньше, чем больше его энергия.

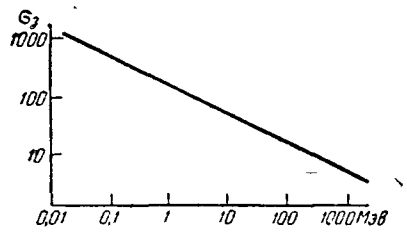
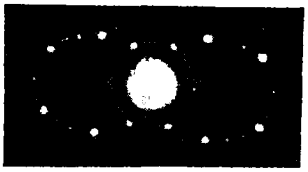


Рис. XVI-40. Вероятность поглощения нейтронов бором.

10) Так как средние скорости медленных нейтронов имеют порядок 10^5—10^6 *см/сек*, отвечающие им длины волн составляют ангстремы или их десятые доли (III § 4 доп. 10). Поэтому при взаимодействии с плоскостями кристалла направленный поток медленных нейтронов испытывает закономерную дифракцию (в отличие от рентгеновских лучей и электронов обусловленную только атомными ядрами). Это дало возможность разработать *нейтронографический* метод исследования структур, в принципе сходный с электронографическим (XII § 2 доп. 22). В качестве примера на рис. XVI-41 показана нейтронограмма кристалла NaCl (неподвижно закрепленного).

11) Некоторые особенности нейтронографии весьма ценны и открывают большие перспективы. Так, сильное рассеивание нейтронов водородом дает возможность непосредственно устанавливать пространственное расположение его ядер (что малодоступно другим методам). Например, с помощью нейтронографии было доказано, что в ионе HF_2^- протон занимает центральное положение, а в водородных связях льда (рис. IV-22) протоны непрерывно осциллируют по схеме O—H···O $\rightleftarrows$ O···H—O. Существенно различное в некоторых случаях рассеивание медленных нейтронов близкими по атомным номерам металлами позволяет изучать внутреннее строение их сплавов. Имеется интересное указание на то, что нейтронная бомбардировка резко увеличивает твердость меди.


Рис. XVI-41. Нейтронограмма кристалла NaCl.

12) Так как человеческое тело построено главным образом из легких атомов, при попадании в него нейтроны быстро теряют свою энергию. Вызываемые ими эффекты сходны по характеру с действием рентгеновских или γ-лучей, но концентрируются не на тяжелых (костных), а на легких тканях организма. Это обстоятельство может послужить основой медицинского использования нейтронных потоков.

§ 5. Искусственная радиоактивность. При детальном изучении процесса взаимодействия алюминия с α-частицами полония было обнаружено (Кюри и Жолио, 1934 г.), что процесс этот протекает по общей схеме

$$^{27}Al + \alpha \rightarrow {}^{30}Si + n + e^+$$

После удаления источника α-лучей испускание нейтронов прекращается сразу. Напротив, испускание позитронов продолжается, причем интенсивность его уменьшается по закону радиоактивного распада (§ 1). Отсюда следовало, что рассматриваемая реакция протекает в две стадии: сперва по схеме

$$^{27}Al + \alpha = {}^{30}P + n$$

образуется радиоактивный изотоп фосфора («радиофос-

фор»), который затем самопроизвольно распадается по схеме

$$^{30}P = {}^{30}Si + e^+$$

Период полураспада ^{30}P оказался равным 2,5 *мин.*

Открытие *искусственной радиоактивности* показало, что, помимо α-распада и β-распада, может существовать также позитронный распад. Так как испускание позитрона сопровождается уменьшением положительного заряда ядра на единицу, закон смещения требует в даином случае перехода продукта распада по периодической системе на одно место влево (без изменеиия массового числа). По характеру распределения скоростей позитроны аналогичны β-лучам (рис. XVI-3).

После работы Кюри и Жолио был обнаружен ряд других случаев возникновения искусственной радиоактивности. В настоящее время известно уже около 2000 радиоактивных изотопов, причем они получены для всех химических элементов.[1]

Радиоактивные изотопы обычно получают путем обстрела атомных ядер положительно заряженными частицами (p, d, α) или нейтронами. Изредка пользуются также очень жесткими γ-лучами. Один и тот же радиоэлемент часто может быть синтезирован иесколькими различными путями. Например, «радиоазот» ^{13}N образуется по следующим схемам:

$$^{10}B + \alpha \rightarrow {}^{13}N + n \qquad {}^{12}C + n \rightarrow {}^{13}N + \gamma$$
$$^{14}N + d \rightarrow {}^{13}N + {}^{3}H \qquad {}^{14}N + n \rightarrow {}^{13}N + 2n$$
$$^{12}C + d \rightarrow {}^{13}N + n \qquad {}^{14}N + \gamma \rightarrow {}^{13}N + n$$

Превращается он по схеме $^{13}N \rightarrow {}^{13}C + e^+$ с периодом полураспада 10 *мин.*

Для записи путей образования радиоэлемеитов и других ядерных реакций часто используется сокращенный способ, сущность которого видна из следующих приводимых в сопоставлении с обычными уравнениями примеров:

$$^{59}Co + n = {}^{60}Co + \gamma \qquad {}^{59}Co(n, \gamma){}^{60}Co$$
$$^{6}Li + n = {}^{3}H + \alpha \qquad {}^{6}Li(n, \alpha){}^{3}H$$

Получаемый по первой реакции из обычного ^{59}Co радиокобальт ^{60}Co (β, γ-распад, $T = 5{,}3$ л) находит разнообразное практическое использование. Вторая реакция дает тритий, испытывающий превращение по схеме $^{3}H = {}^{3}He + \beta$ с периодом полураспада 12,3 л.[2,3]

Как правило, искусственные радиоэлемеиты распадаются с отщеплением электрона или позитрона, причем соблюдается следующая закономерность: относительно тяжелые (по сравнению со средним атомным весом данного элемента) радиоактнвные изотопы испускают электроны, относительно легкие — позитроны. Довольно часто имеет место также одновременное выделение γ-лучей. Типичный для членов естественных радноактивных рядов α-распад встречается в данном случае скорее как исключение. Другой особенностью большинства искусственных радиоэлементов является однократность распада (т. е. непосредственный переход от радиоактивного начального к нерадиоактивному коиечному продукту).

Периоды полураспада подавляющего большинства искусственных «радиоэлементов» сравнительно малы — большей частью порядка секунд, минут, часов или дней. Лишь изредка они превышают год, и только как исключения встречаются радиоизотопы с периодом полураспада свыше тысячи лет. Поэтому в природных смесях изотопов «радиоэлементы» практически отсутствуют.

Искусственное получение «радиоэлементов» ведет обычно к образованию ничтожно малых их количеств, притом распределенных по всей

массе исходного материала. В связи с этим очень большую роль при изучении искусственной радиоактивности играют химические методы исследования. Лишь с их помощью удается разрешить две основные в данном случае задачи — установление природы носителей активности и выделение радиоэлемента в обогащенном состоянии.

Так как химические свойства изотопов практически тождественны (§ 2), каждый «радиоэлемент» ведет себя в химическом отношении одинаково с соответствующим обычным. На этом и основано разрешение обеих поставленных выше задач. Если, например, предварительно подвергнутую обстрелу нейтронами железную пластинку растворить в азотной кислоте, добавить к раствору немного соли марганца и затем подействовать на него подходящим окислителем ($KClO_3$), то осаждается MnO_2, а железо остается в растворе. Отдельное исследование раствора и осадка показывает, что радиоактивность сосредоточена именно в последнем, т. е. что ее носителем является «радиомарганец». Отсюда прежде всего вытекает сама схема ядерного превращения:

$$^{56}Fe + n \rightarrow {}^{56}Mn + p$$

Вместе с тем полученный «радиомарганец» (β, γ-распад, $T = 2{,}6$ *ч*) оказывается сконцентрированным в осадке MnO_2.

С другой стороны, тождественность химических свойств изотопов позволяет получать при помощи «радиоэлементов» прямые и убедительные решения многих важных химических и биологических вопросов. Действительно, частичная замена в том или ином соединении обычного элемента его радиоактивным изотопом не изменяет химических свойств этого соединения, но последнее становится радиоактивным. За всеми последующими превращениями данного соединения (точнее, содержащегося в нем радиоактивного атома) при различных процессах можно поэтому следить с помощью необычайно чувствительных методов установления радиоактивности. Как уже отмечалось выше, радиоактивные изотопы искусственно получены для всех устойчивых элементов. Тем самым радиоактивная индикация становится в принципе универсально применимым методом экспериментального исследования самых разнообразных научных и технических проблем. Многие такие исследования при помощи «меченых атомов» уже были проведены.[9–20]

Важным для общей химии достижением явилось заполнение пустых мест периодической системы Д. И. Менделеева путем синтеза отсутствующих в земной коре элементов — *технеция* (Tc), *прометия* (Pm) и *астата* (At). Для каждого из них получено по нескольку радиоактивных изотопов. За атомный вес подобных неизвестных в устойчивом состоянии элементов условно принимается массовое число наиболее долговечного или лучше изученного изотопа (для отличия от обычного атомного веса заключаемое в квадратные скобки).[21, 22]

Громадное значение имел синтез транс-уранов, т. е. элементов с атомными номерами 92 и выше. При взаимодействии ^{238}U с медленными нейтронами образуется ^{239}U, дальнейший распад которого ведет к возникновению двух первых членов транс-уранового ряда — *нептуния* (Np) и *плутония* (Pu) по схеме:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{+n} {}^{239}_{92}U \xrightarrow[T=23\text{ м}]{\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[T=2{,}3\text{ дн}]{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

Образующийся подобным образом ^{239}Pu характеризуется α-превращением (с переходом в ^{235}U) и периодом полураспада 24 400 лет.

Следующие транс-урановые элементы — *америций* ($_{95}Am$), *кюрий* ($_{96}Cm$), *беркелий* ($_{97}Bk$), *калифорний* ($_{98}Cf$), *эйнштейний* ($_{99}Es$), *фермий*

($_{100}$Fm), *менделевий* ($_{101}$Md), *нобелий* ($_{102}$No), *лоуренсий* ($_{103}$Lr), *курчатовий* ($_{104}$Ku) и элемент № 105 — были синтезированы путем обстрела очень быстрыми α-частицами или еще более тяжелыми ядрами соответствующих атомов с меньшими атомными номерами. Все они сильно радиоактивны и получены лишь в ничтожных количествах.[23–27]

Как видно из изложенного выше, изучение ядерных превращений урана и следующих за ним элементов имеет большое принципиальное значение не только само по себе, но и для периодического закона в целом. Еще важнее то обстоятельство, что в результате подобных исследований оказалось возможным получить первое решение вопроса о практическом использовании внутриатомной энергии.

Дополнения

1) Простейшим «радиоэлементом» является нейтрон, способный к самопроизвольному разложению по схеме: $n = p + \beta + \tilde{\nu} + 0{,}78$ *мэв* с периодом полураспада 12 минут. Так как время это сравнительно велико, возникающий при тех или иных условиях нейтрон обычно захватывается каким-либо ядром еще до своего распада.

2) Типичные примеры ядерных превращений, ведущих к образованию «радиоэлементов», сопоставлены ниже. Параллельно с основным уравнением дается сокращенная форма его записи и период полураспада конечного радиоизотопа.

$^{32}S + \alpha \longrightarrow {}^{34}Cl + d$	$^{32}S(\alpha, d)^{34}Cl$	$^{34}Cl \longrightarrow {}^{34}S + e^+ + \gamma$	32 м
$^{29}Si + \alpha \longrightarrow {}^{32}P + p$	$^{29}Si(\alpha, p)^{32}P$	$^{32}P \longrightarrow {}^{32}S + \beta$	14,3 дн
$^{54}Fe + \alpha \longrightarrow {}^{57}Ni + n$	$^{54}Fe(\alpha, n)^{57}Ni$	$^{57}Ni \longrightarrow {}^{57}Co + e^+$	1,5 дн
$^{32}S + d \longrightarrow {}^{30}P + \alpha$	$^{32}S(d, \alpha)^{30}P$	$^{30}P \longrightarrow {}^{30}Si + e^+$	2,5 м
$^{30}Si + d \longrightarrow {}^{31}Si + p$	$^{30}Si(d, p)^{31}Si$	$^{31}Si \longrightarrow {}^{31}P + \beta$	2,6 ч
$^{42}Ca + d \longrightarrow {}^{43}Sc + n$	$^{42}Ca(d, n)^{43}Sc$	$^{43}Sc \longrightarrow {}^{43}Ca + e^+ + \gamma$	3,9 ч
$^{14}N + p \longrightarrow {}^{11}C + \alpha$	$^{14}N(p, \alpha)^{11}C$	$^{11}C \longrightarrow {}^{11}B + e^+$	20,4 м
$^{70}Zn + p \longrightarrow {}^{70}Ga + n$	$^{70}Zn(p, n)^{70}Ga$	$^{70}Ga \longrightarrow {}^{70}Ge + \beta + \gamma$	21 м
$^{50}Cr + p \longrightarrow {}^{51}Mn + \gamma$	$^{50}Cr(p, \gamma)^{51}Mn$	$^{51}Mn \longrightarrow {}^{51}Cr + e^+$	45 м
$^{55}Mn + n \longrightarrow {}^{52}V + \alpha$	$^{55}Mn(n, \alpha)^{52}V$	$^{52}V \longrightarrow {}^{52}Cr + \beta + \gamma$	3,8 м
$^{89}Y + n \longrightarrow {}^{89}Sr + p$	$^{89}Y(n, p)^{89}Sr$	$^{89}Sr \longrightarrow {}^{89}Y + \beta$	53 дн
$^{197}Au + n \longrightarrow {}^{198}Au + \gamma$	$^{197}Au(n, \gamma)^{198}Au$	$^{198}Au \longrightarrow {}^{198}Hg + \beta + \gamma$	2,7 дн
$^{25}Mg + \gamma \longrightarrow {}^{24}Na + p$	$^{25}Mg(\gamma, p)^{24}Na$	$^{24}Na \longrightarrow {}^{24}Mg + \beta + \gamma$	15,0 ч
$^{19}F + \gamma \longrightarrow {}^{18}F + n$	$^{19}F(\gamma, n)^{18}F$	$^{18}F \longrightarrow {}^{18}O + e^+$	1,8 ч

В процессе бомбардировки исходного материала теми или иными частицами радиоактивность постепенно нарастает, достигая через некоторое время (порядка трех периодов полураспада) своего практического максимума. Дальнейшая бомбардировка является уже бесцельной, так как не ведет к заметному увеличению выхода радиоэлемента. При наличии ампулы с радиево-бериллиевым источником нейтронов многие радиоэлементы могут быть получены в условиях любой лаборатории. По получению радиоактивных изотопов имеются обзорная статья * и специальная монография **.

3) Следует особо отметить возможность образования и кратковременного существования радиоактивных изотопов гелия с массовыми числами 5, 6, 7 и 8. Наиболее изученный из них ^{8}He удалось получить по двум схемам: $^{12}C + p \rightarrow {}^{8}He + 5p$ и $^{26}Mg + \alpha \rightarrow {}^{8}He + {}^{22}Mg$. Распадается он (с $T = 0{,}18$ *сек*) следующим образом: $^{8}He \rightarrow \beta + \tilde{\nu} + {}^{8}Li \rightarrow \beta + \tilde{\nu} + {}^{8}Be \rightarrow {}^{4}He + {}^{4}He$.

4) Интересна нейтронная радиоактивность, впервые обнаруженная при изучении радиоазота ^{17}N ($T = 4{,}1$ *сек*). Ядро последнего, испуская β-частицу, переходит

* Мурин А. Н., Шефедов В. Д., Ютландов И. А., Успехи химии, 1955, № 5, 527.

** Левин В. И. Получение радиоактивных изотопов. М., Атомиздат, 1972. 256 с.

в возбужденное ядро $\{^{17}O\}$, которое тотчас же стабилизуется путем выбрасывания нейтрона: $^{17}N \rightarrow \beta + \{^{17}O\} \rightarrow {}^{16}O + n$. При наличии в искусственно получаемых атомных ядрах значительного недостатка нейтронов (по сравнению с областью устойчивости — рис. XVI-19) возможна, по-видимому, и протониая радиоактивность.

5) Помимо рассмотренных выше путей превращения радноэлементов, для некоторых из них довольно характерен переход ядра в устойчивое состояние путем захвата электрона из собственной электронной оболочки. Подобное превращение носит название *электронного захвата* (ЭЗ). В результате e-захвата атомный номер элемента понижается на единицу. Например, ^{37}Ar ($T = 35$ дн) переходит в ^{37}Cl, ^{49}V ($T = 0{,}9$ л) — в ^{49}Ti и т. д. Наряду с рентгеновским излучением, обусловленным перестройкой электронной оболочки, e-захват часто сопровождается ядерным γ-излучением.

Чаще всего захватывается электрон K-оболочки. Однако это не обязательно. Например, у ^{202}Tl ($T = 12$ дн) захват электрона из L-оболочки происходит почти столь же часто (отношение L/K составляет $0{,}9 \pm 0{,}3$), а для ^{205}Pb ($T = 3 \cdot 10^7$ л) L-захват даже характернее.

6) Так как вероятность e-захвата зависит от электронной плотности вблизи ядра, у легких атомов на нее может заметно влиять характер окружения. Было показано, что скорость превращения ^{7}Be ($T = 54$ дн) несколько изменяется по ряду: Be (металл) $>$ BeO $>$ BeF_2.

7) Особо следует отметить образующуюся по реакции ^{196}Hg (n, γ) ^{197}Hg «раднортуть» ^{197}Hg, превращение которой посредством e-захвата в ^{197}Au протекает с двумя различными периодами полураспада — 24 и 65 часов. Этим наглядно демонстрируется наличие у ^{197}Hg довольно распространенной среди «радноэлементов» ядерной изомерии. Рассматриваемая реакция интересна и с другой точки зрения — как принципиальное осуществление мечты алхимиков о получении золота из ртути.

8) Вследствие существования ядерной изомерии e-захват часто является лишь одним из возможных способов стабилизации ядра. Примером может служить ^{40}K (§ 3 доп. 2). Протекавшим уже после образования земной коры процессом по схеме $^{40}K + e \rightarrow {}^{40}Ar$ и обусловлено, по-видимому, резкое преобладание в атмосфере ^{40}Ar сравнительно с другими его изотопами и остальными инертными газами. Радиоактивное происхождение основной массы атмосферного аргона подтверждается, в частности, результатами исследования калийных минералов: оказалось, что 1 *кг* природного KCl содержит 0,5 $см^3$ ^{40}Ar, свободного от примеси других изотопов.

9) Например, при помощи «радиосеры» ^{35}S, характеризующейся сравнительно медленным β-распадом ($T = 88$ дн), удалось непосредственно доказать неравноценность обоих атомов серы в тиосульфат-ионе, отсутствие полной экранированности серы в сульфит-ионе, наличие такой экранированности в сульфат-ионе и т. д. Подобным же образом было непосредственно доказано наличие обмена ионными аддендами в комплексах платины. Интересно, что в ионах типа $[PtX_4]''$ параллельно с увеличением устойчивости внутренней сферы по ряду $Cl^- — Br^- — I^- — CN^-$ скорость обмена не уменьшается, а возрастает.

При работах по методу радиоактивной индикации с галоидами обычно пользуются изотопами ^{18}F, ^{36}Cl (β, $T = 3 \cdot 10^5$ л) и характеризующимся β, γ-распадом ^{38}Cl ($T = 37$ м), ^{82}Br ($T = 35{,}3$ ч) и ^{131}I ($T = 8$ дн). Установлено, например, что в водных растворах обмен между свободными галоидами и соответствующими галоидными ионами идет практически моментально. Ни те ни другие не вступают при обычных условиях в обмен с галоидными алкилами в водных растворах, но такой обмен имеет место в других растворителях (спирт, ацетон). Обмен бромом с $AlBr_3$ идет быстро в случае бромистых алкилов и лишь медленно, если бром присоединен к бензольному кольцу. Почти во всех случаях изотопного обмена атомами процессы эти протекают как мономолекулярные реакции.

С помощью ^{11}C было установлено, что между CO и CO_2 обмен углеродом не идет даже при 200 °C. Подобным же образом, при сравнительно низких температурах нет обмена серой в газовой фазе между SO_2 и SO_3. Фосфаты не обмениваются в водных

растворах атомами P с фосфитами или гипофосфитами, а арсенаты — атомами As с арсенитами. Напротив, обмен ^{54}Mn (e-захват, γ, $T = 303$ дн) между манганатами и перманганатами идет весьма быстро. По всей вероятности, процесс здесь на самом деле протекает путем обмена не атомами, а электронами. Наличие очень быстрого обмена этого типа было, в частности, установлено при помощи ^{59}Fe (β, γ, $T = 45$ дн) для смесей ионов Fe^{++} и Fe^{+++} в сильнокислой среде.

Метод радиоактивной индикации может быть с успехом использован для измерений давления паров малолетучих веществ, растворимости труднорастворимых соединений, адсорбции малых количеств газов твердыми телами и т. д. С его помощью особенно удобно контролировать полноту осаждений и разделений в аналитической химии и т. д. По применению радиоизотопов при химических исследованиях имеется монография *.

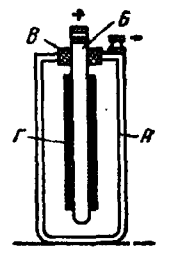


Рис. XVI-42. Схема «атомного» электрического элемента.

10) Радионатрий ^{22}Na (e^+, ЭЗ, γ, $T = 2{,}6$ л) является обычным исходным веществом при получении позитрония (§ 3 доп. 7). Взамен сложного рентгеновского оборудования при радиографии часто может быть использован ^{170}Tm (β, γ, $T = 128$ дн) или ^{147}Pm (β, $T = 2{,}7$ л). Ряд радиоизотопов — ^{90}Sr (β, $T = 27{,}8$ л), ^{144}Ce, (β, γ, $T = 285$ дн), ^{147}Pm, ^{137}Cs, ^{210}Po и др. — был предложен для конструирования «атомных» электрических элементов. Существует и множество других, самых разнообразных применений радиоизотопов в промышленности.

11) Схема «атомного» элемента показана на рис. XVI-42 ($А$ — вакуумированный металлический сосуд, $Б$ — внутренний электрод, $В$ — изолятор, $Г$ — радиоактивный изотоп). Если радиоизотоп является β-излучателем, то полюса распределены так, как показано на рисунке, если α-излучателем — обратно. Атомные элементы способны давать очень высокое напряжение (порядка десятков тысяч вольт), но лишь с очень малой силой тока (порядка миллиардных долей ампера). Они (или собранные из них батареи) могут быть пригодны для использования в радиотехнической аппаратуре. Время их работы (как и другие характеристики) определяется природой примененного радиоизотопа.

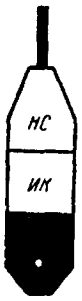


Рис. XVI-43. Схема спускаемого блока.

12) При разведочных бурениях в поисках нефти и некоторых других полезных ископаемых часто применяется нейтронный каротаж. В буровую скважину медленно опускают схематически показанный на рис. XVI-43 блок, нижняя часть которого содержит заделанный в слой свинца источник нейтронов (обычно из Po—Be, как не дающий γ-лучей). Окружающие блок породы частично поглощают нейтроны, образуя радиоизотопы, излучение которых создает импульсы в ионизационной камере (ИК), частично отражают нейтроны, что отмечается импульсами нейтронного счетчика (НС). По особенностям тех и других импульсов (регистрируемых приборами на поверхности) часто можно судить о характере горных пород, мимо которых проходит блок с источником нейтронов.

13) Нейтронное облучение исследуемого вещества является обычной первой стадией радиоактивационного анализа. По возникающим в результате облучения радионзотопам затем и устанавливается состав исходного образца или наличие в нем примесей. Основным достоинством этого метода является его необычайно высокая чувствительность.

14) Интересно применение радиоактивационного анализа для изучения человеческих волос. Оказалось, что они содержат следовые количества ряда химических элементов, например в среднем $5 \cdot 10^{-5}\%$ As, причем у мужчин его больше, чем у женщин. Напротив, Au в женских волосах больше, чем в мужских. Выяснилось, что вероятность одинакового количественного состава волос у двух людей равна лишь

* Нефедов В. Д., Торопова М. А., Кривохатская И. В., Синотова Е. Н. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. М., «Химия», 1965, 300 с.

1 : 10 000, т. е. радиоактивационный анализ (для которого достаточно одного волоса) может служить методом криминалистической экспертизы. В частности, изучение волос Наполеона (срезанных на другой день после смерти) показало, что он был отравлен мышьяком, причем яд давался ему на протяжении последних четырех месяцев жизни.

15) Важные применения находят искусственные радиоэлементы в биологии, так как при их помощи удается непосредственно следить за распределением веществ и их обменом в организмах. Например, если растворить в воде поваренную соль, содержащую примесь «радионатрия» ^{24}Na, и дать выпить этот раствор человеку, рука которого лежит на ионизационном счетчике, то последний начинает регистрировать радиоактивность уже через несколько минут. Это значит, что ионы Na^+ после поступления в пищеварительный тракт почти тотчас же переходят из него в кровь, которой и разносятся по всему телу. Аналогичным путем установлено, что ионы галоидов переходят в кровь почти столь же быстро, тогда как ионы K^+ — приблизительно вдвое медленнее. Опыты с ^{32}P показали, что животный организм хорошо усваивает из пищеварительного тракта неорганические фосфаты. Было показано также, что нормальные и раковые ткани различаются по поглощению фосфора. На рис. XVI-44 приведен снимок срезов помидора, сделанный за счет собственного излучения радиоцинка, поглощенного растением из питающего раствора. Снимок наглядно показывает, что цинк концентрируется в семенах.



Рис. XVI-44. Радиоавтограф срезов помидора.

С помощью ^{13}N было показано, что в процессе произрастания ячмень способен фиксировать небольшие количества свободного азота. Использование «радиоуглерода» дало возможность установить, что метановые бактерии выделяют CH_4 за счет полного восстановления CO_2, а не органических веществ. Последнее исследование проводилось с весьма недолговечным изотопом ^{11}C. Значительно бо́льшие возможности открывает для биологии ^{14}C, характеризующийся β-распадом и $T = 5760$ л. Изотоп этот находит весьма широкое использование также при археологических исследованиях. Однако следует отметить, что устанавливаемые с его помощью исторические даты не всегда могут считаться бесспорными.

16) Получаемый из обычного ^{59}Co с помощью реакций (n, γ) или (d, p) радиокобальт ^{60}Co является хорошим заменителем радия для медицинского использования при лечении рака и т. п. То же относится к ^{137}Cs (γ, $T = 29{,}7$ л). Благодаря быстрому распаду легко получаемого по реакции (d, p) путем обстрела поваренной соли дейтронами ^{24}Na он может быть вводим и прямо в организм без опасения длительных вредных последствий. Особый интерес с этой точки зрения представляют радиоактивные изотопы тех элементов, которые избирательно поглощаются отдельными частями организма (X § 2 доп. 103). Успешные попытки подобного применения «радиоэлементов» в медицине уже имеются. Например, преимущественно накапливающийся в печени изотоп ^{198}Au (β, γ, $T = 2{,}7$ дн) может служить как для диагностики, так и для лечения образовавшихся в ней злокачественных опухолей.

17) Следует отметить, что известная радиоактивность свойственна самому человеческому организму. Действительно, тело человека содержит около 0,08 г ^{40}K и $1 \cdot 10^{-10}$ г Ra. Только эти два вида естественно-радиоактивных атомов ежесекундно дают около 4 α-распадов и 20 тыс. β-распадов. Кроме того, в тело человека постоянно проникают космические лучи, часть которых вызывает образование искусственных радиоэлементов. Из последних около 3000 β-распадов в секунду дает только один радиоуглерод (содержание которого оценивается в $1 : 10^{12}$ по отношению к обычному). Таким образом, общее число ежесекундно распадающихся в теле человека радиоактивных атомов составляет не менее 25 тысяч.

18) Ввиду широкой распространенности водородных соединений большое значение для химии и биологии имеет радиоактивность наиболее тяжелого изотопа водо-

рода — трития (T). Последний испытывает превращение по схеме $^3H \to {}^3He + \beta$ с периодом полураспада около 12,3 лет, т. е. является довольно долговечным. Основные затруднения при его использовании для радиоактивной индикации создает очень малая энергия β-излучения (0,0186 *мэв*). С помощью трития удалось, в частности, установить, что атмосферная влага способна проникать в организм человека сквозь кожу.

Известно более десяти ядерных реакций, ведущих к получению трития. Простейшей из них является бомбардировка дейтронами соединений дейтерия, при которой параллельно протекают два процесса: $^2D\ (d, n)^3He$ и $^2D\ (d, p)\ ^3T$. При наличии интенсивного источника медленных нейтронов эффективна реакция $^6Li\ (n, \alpha)\ ^3T$. Подобного рода процессами, протекающими под действием космических лучей, и обеспечивается постоянное содержание ничтожных количеств трития в обычной воде (а также наличие ^3He в атмосфере). Путем заключения трития в замкнутый стеклянный сосуд со стенками, покрытыми подходящим люминофором (XII § 3 доп. 86), могут быть созданы источники света, не требующие постоянной подводки энергии. По тритию имеется монография *.

19) У другого весьма важного и для химии, и для биологии элемента — кислорода — известны лишь радиоактивные изотопы с очень малой продолжительностью жизни. Периоды полураспада $^{14}O\ (e^+)$, $^{15}O\ (e^+)$, $^{19}O\ (\beta, \gamma)$ и $^{20}O\ (\beta, \gamma)$ составляют соответственно 71, 124, 29 и 14 секунд.

20) Наличие у кислорода трех устойчивых изотопов (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O) при существовании изотопии также и у водорода (^1H, D, T) создает возможность образования молекул воды весьма разнообразного состава. Из них «наиболее сверхтяжелая» вода — $T_2{}^{18}O$ — предположительно характеризуется следующими константами: **т. пл. 9**, т. кип. 104 °C, плотность 1,33 *г/см*^{3}.

21) Радиоактивные характеристики Tc, Pm и At, а также тождественного AcK ряда урана ^{223}Fr сопоставлены ниже:

$$^{99}Tc \longrightarrow {}^{99}Ru + \beta\ (T = 2{,}1 \cdot 10^5\ л) \qquad ^{147}Pm \longrightarrow {}^{147}Sm + \beta\ (T = 2{,}7\ л)$$

$$^{210}At \longrightarrow {}^{210}Po + \gamma\ (T = 8{,}3\ ч) \qquad ^{223}Fr \longrightarrow {}^{223}AcX + \beta\ (T = 22\ м)$$

Астат может быть получен по реакции $^{209}Bi(\alpha, 3n)^{210}At$, прометий — исходя из неодима: $^{146}Nd(n, \gamma)^{147}Nd$ и затем $^{147}Nd \to {}^{147}Pm + \beta$ ($T = 11{,}1$ дн). Сложнее всего (через промежуточное возбужденное ядро) протекает синтез технеция: $^{98}Mo(n, \gamma)^{99}Mo$, затем $^{99}Mo \to \{^{99}Tc\} + \beta$ ($T = 67$ ч) и, наконец, $\{^{99}Tc\} \to {}^{99}Tc + \gamma$ ($T = 6{,}0$ ч).

22) Само по себе необнаружение устойчивых форм Tc и Pm согласуется с правилом изотопной статистики, согласно которому не существует двух устойчивых изобаров, ядерные заряды которых различаются лишь на единицу.

У соседей технеция (Mo и Ru) суммарно имеются все последовательно отличающиеся по массе на единицу устойчивые изотопы в интервале 94—102, а у соседей прометия (Nd и Sm) — в интервале 142—150. Так как атомные веса Tc и Pm должны были бы лежать внутри приведенных интервалов, следует ожидать, что устойчивых форм этих элементов в природе вообще не имеется.

Сделать аналогичный прогноз в отношении астата и франция нельзя, так как их соседи радиоактивны. Однако последнее обстоятельство уже само по себе говорит против существования устойчивых изотопов также и у обоих этих элементов.

23) Для большинства трансурановых элементов известно по нескольку изотопов. Некоторые данные для них сопоставлены ниже:

---

* Эванс Э. Тритий и его соединения. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970. 309 с.

Элемент	Атомный номер	Изотопы известны в пределах массовых чисел	Наиболее долговечный изотоп	Его период полураспада (α-распад)
Np	93	227—241	237	$2 \cdot 10^6$ л
Pu	94	232—246	244	$8 \cdot 10^7$ л
Am	95	237—246	243	$8 \cdot 10^3$ л
Cm	96	238—252	247	$2 \cdot 10^7$ л
Bk	97	242—251	247	$1 \cdot 10^3$ л
Cf	98	242—254	251	$1 \cdot 10^3$ л
Es	99	245—255	254	276 дн
Fm	100	244—257	257	80 дн
Md	101	255—258	258	54 дн
No	102	251—257	255	3 м
Lr	103	256—259	256	24 с
Ku	104	257—261	261	70 с
	105	260	260	1,6 с

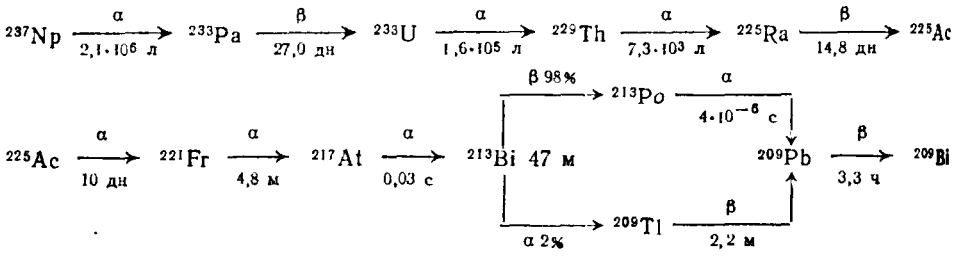
Из менее долговечных изотопов рассматриваемых элементов следует отметить характеризующиеся β-распадом ^{249}Bk ($T = 314$ дн) и ^{252}Cf ($T = 2{,}65$ л). Изотоп ^{238}Pu(α, $T = 86{,}4$ л) интересен тем, что является, по-видимому, наилучшим источником энергии для аппарата «искусственное сердце».

24) Трансурановые элементы были впервые синтезированы по следующим схемам:

^{239}Pu (n, γ) ^{240}Pu (n, γ) ^{241}Pu (β) ^{241}Am
^{239}Pu (α, n) ^{242}Cm
^{241}Am $(\alpha, 2n)$ ^{243}Bk
^{242}Cm $(\alpha, 2n)$ ^{244}Cf
^{238}U $(^{14}$N, $6n)$ ^{246}Es
^{253}Es (n, γ) ^{254}Es (β) ^{254}Fm
^{253}Es (α, n) ^{256}Md
^{246}Cm $(^{12}$C, $4n)$ ^{254}No
^{252}Cf $(^{10}$B, $5n)$ ^{257}Lr
^{242}Pu $(^{22}$Ne, $4n)$ ^{260}Ku
^{243}Am $(^{22}$Ne, $5n)^{260}$ 105

По трансурановым элементам имеется ряд монографий *.

25) От ^{237}Np производится длинный радноактивный ряд, называемый *рядом нептуния*:



* Лаврухина А. К., Золотов Ю. А. Трансурановые элементы. М., Изд-во АН СССР, 1958. 128 с.

Хайд И., Сиборг Г. Трансурановые элементы. Пер. с англ., под ред. Я. А. Смородинского. М., Издатинлит, 1959. 206 с.

Гольданский В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. М., Атомиздат, 1964. 280 с.

Сиборг Г. Искусственные трансурановые элементы. Пер. с англ., под ред. А. К Лаврухиной. М., Атомиздат., 1965. 168 с.

Этот новый ряд, характеризующийся массовыми числами типа $4n+1$ (где n — целое число), естественно дополняет ранее известные радиоактивные ряды тория ($4n$), урана ($4n+2$) и актиния ($4n+3$).

26) Искусственно было получено также значительное число ответвлений всех четырех радиоактивных рядов. Обычными их родоначальниками являются различные изотопы наиболее тяжелых элементов. Например, ^{234}Pu дает начало следующему ответвлению ряда урана:

$$^{234}\mathrm{Pu} \xrightarrow[9\ ч]{\alpha} {}^{230}\mathrm{U} \xrightarrow[21\ дн]{\alpha} {}^{226}\mathrm{Th} \xrightarrow[31\ м]{\alpha} {}^{222}\mathrm{Ra} \xrightarrow[39\ с]{\alpha} {}^{218}\mathrm{Rn} \xrightarrow[0{,}03\ с]{\alpha} \mathrm{RaC'}$$

27) В связи с получением ряда трансурановых элементов естественно встает вопрос о границах возможности их дальнейшего синтеза. Согласно проведенным еще в 1939 г. расчетам, устойчивость ядер тяжелых атомов уменьшается по мере роста отношения Z^2/A, где Z — заряд ядра и A — его масса. Критическое значение этой величины, при котором ядро становится неустойчивым, составляет около 40, что приблизительно соответствует элементу с атомным номером 100. Таким образом, теоретически намечается малая вероятность устойчивого существования элементов с еще более высокими атомными номерами.

Результаты эти хорошо согласуются с имеющимися данными опыта. Действительно, начиная с ^{238}U ($T = 4{,}5 \cdot 10^9$ *л*), увеличение атомного номера элемента сопровождается, в общем, довольно последовательным и быстрым уменьшением периода полураспада его наиболее устойчивого изотопа.

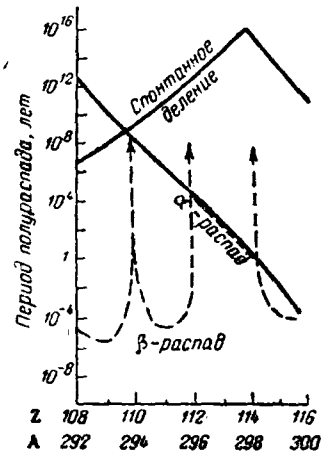


Рис. XVI-45. Ожидаемая устойчивость ядер, содержащих 184 нейтрона.

Однако по современным представлениям вероятно существование «островов стабильности» очень тяжелых ядер, причем ближайший из них теоретически намечается для числа нейтронов около 184 (рис. XVI-45). С другой стороны, резко повысились и возможности ближайшего знакомства с короткоживущими атомами, так как развитая для изучения атомных ядер и элементарных частиц измерительная техника позволяет исследовать их даже очень маловероятные превращения (ЭПС $< 10^{-40}$ *см*^{2}), определять длительности этих процессов вплоть до 10^{-23} *сек* и проникать в структуру вещества с пространственным разрешением $10^{-14} \div 10^{-15}$ *см*. Таким образом, как-либо ограничивать возможности дальнейшего расширения периодической системы элементов нет оснований.

§ 6. Деление ядер. Уже изучение естественной радиоактивности показало, что ядерные реакции сопровождаются громадными энергетическими эффектами. Так, полная энергия превращения 1 *г* радия в свинец эквивалента получаемой при сжигании полутонны каменного угля. Однако, не говоря уже о стоимости радия, практически использовать эту энергию невозможно из-за чрезмерной медленности его распада.

В процессе развития работ по искусственному превращению элементов был открыт ряд ядерных реакций, идущих с весьма значительным выделением энергии. Например, протонной бомбардировке лития отвечает следующее уравнение:

$$^7\mathrm{Li} + {}^1\mathrm{H} = 2\,{}^4\mathrm{He} + 400 \text{ млн. } ккал$$

Превращение 7 *г* лития эквивалентно, таким образом, сжиганию около 50 *т* каменного угля. Однако осуществляется оно столь редко (примерно одной бомбардирующей частицей из каждого миллиона), что с экономической точки зрения оказывается крайне невыгодным.

Обобщение опыта по превращению элементов приводит к выводу, что пригодной для энергетического использования может быть только такая ядерная реакция, которая, однажды начавшись, будет продолжаться самопроизвольно (подобно тому, как продолжает гореть однажды подожженное топливо). Реальные перспективы в этом направлении появились лишь благодаря открытию нового типа ядерного распада. Последний, как и естественная радиоактивность, был впервые обнаружен при исследовании урана.

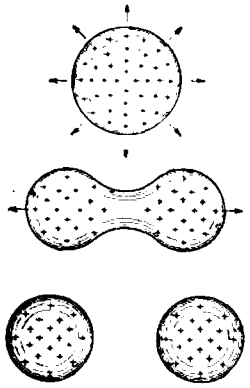


Рис. XVI-46. Схема деления заряженной капли.

В теории атомных ядер часто пользуются моделью, уподобляющей ядро заряженной капле жидкости. Расчет такой системы показывает, что при достаточном возрастании заряда капли вероятным становится ее *деление на две более или менее близкие по размерам части* (рис. XVI-46).[1,2]

Подобное деление атомных ядер было экспериментально установлено при изучении процесса взаимодействия урана с нейтронами (Ган и Штрассман, 1939 г.). Немного позже выяснилось, что ядра урана могут делиться и самопроизвольно (К. А. Петржак, Г. Н. Флеров, 1940 г.), но такое самопроизвольное (спонтанное) деление осуществляется крайне редко. На рис. XVI-47 дана снятая в конденсационной камере фотография двух противоположно направленных следов, выходящих из коллондной пленки, покрытой слоем UO_3. Следы эти принадлежат «осколочным» ядрам, возникшим в результате деления ядра урана.[3–11]

Отношение к нейтронам обоих основных изотопов урана — ^{238}U и ^{235}U — существенно различно. Хотя ядро первого из них и способно к делению под действием быстрых нейтронов, но гораздо характернее для него простой захват нейтрона с переходом в ^{239}U. Напротив, в результате взаимодействия с нейтроном ядра ^{235}U последнее подвергается делению (причем наиболее эффективными оказываются в данном случае медленные нейтроны).[12]



Рис. XVI-47. Деление ядра урана.

Исключительно важно то обстоятельство, что деление ядер ^{235}U сопровождается испусканием нейтронов (по 2—3 на каждое деление), которые могут, в свою очередь, вызвать деление соседних ядер ^{235}U. Таким образом, становится принципиальио возможным не только самопроизвольное продолжение однажды начавшегося процесса, но и его лавинообразное самоускорение (рис. XVI-48).[13]

Деление ядер ^{235}U происходит с выделением громадного количества энергии — около 18 млн. *ккал* на каждый грамм делящихся ядер. Такой энергетический эффект примерно равен тому, который дает взрыв 18 *т* обычного взрывчатого вещества. Из этого сопоставления, в сочетании с принципиальной возможностью лавинообразного самоускорения процесса деления, непосредственно вытекала идея «атомной бомбы». Проблема ее создания была, как известно, разрешена в 1942—1945 г. совместными усилиями большого коллектива ученых различных стран.[14,15]

Для получения эффекта взрыва необходимо обеспечить достаточную скорость распространения процесса разложения по всей массе

взрывчатого вещества. Применительно к атомной бомбе это значит, что для лавинного развития распада должен быть по возможности использован каждый нейтрон. Иначе говоря, должна быть сведена к минимуму бесполезная (для взрыва) потеря нейтронов за счет их простого захвата или вылета из реакционной системы без взаимодействия с ядрами.

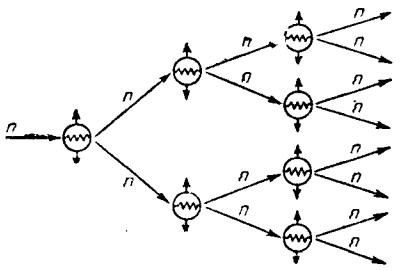


Рис. XVI-48. Схема лавинообразного деления.

Первый источник потерь может быть достаточно уменьшен путем тщательной очистки «взрывчатого материала» от примесей тех атомов, ядра которых способны к простому захвату нейтронов. Что касается вылета последних из реакционной системы без взаимодействия с ядрами, то такой вылет становится тем менее вероятным, чем больше сама компактно сосредоточенная масса «взрывчатого материала». Если она меньше некоторой критической, то слишком много нейтронов бесполезно теряется и лавина вообще не нарастает. Если масса близка к критической, то нарастание лавины идет сравнительно медленно и бомба просто разваливается без взрыва. Наконец, если масса выше критической, то лавина нарастает мгновенно (за время порядка миллионной доли секунды) и происходит взрыв.

Из изложенного следует, что взрыв не будет иметь места в двух отдельных кусках «взрывчатого материала», масса каждого из которых несколько больше половины критической. Наоборот, если оба куска очень быстро соединить вместе, то взрыв тотчас же произойдет (так как необходимые для начала развития лавины отдельные нейтроны всегда имеются благодаря существованию самопроизвольного деления). Именно на этом и было основано инициирование взрыва первой атомной бомбы: производился выстрел одной ее частью, как снарядом, в другую часть, как мишень.

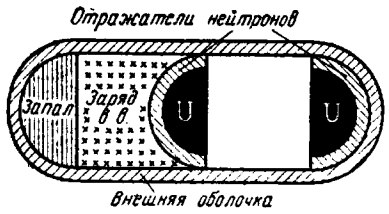


Рис. XVI-49. Принципиальная схема простейшей атомной бомбы.

Принципиальная схема простейшей атомной бомбы показана на рис XVI-49. Роль отражателя сводится к рассеиванию вылетающих из урана нейтронов, в результате чего значительная их часть не теряется, а возвращается обратно. Тем самым размеры критической массы урана существенно снижаются.[16]

Из двух первоначальных вариантов атомной бомбы в первом «взрывчатым веществом» являлся ^{235}U. Содержание этого изотопа в природном уране составляет всего 0,7%, причем количественно преобладающий (в отношении 140 : 1) ^{238}U характеризуется резко выраженной тенденцией к захвату нейтронов. Чрезвычайно трудная задача выделения ^{235}U была разрешена в основном при помощи специально сконструированного электромагнитного разделителя изотопов, работающего по принципу масс-спектрографа. Общий вид первой атомной бомбы показан на рис. XVI-50 (длина 3 *м*, диаметр 71 *см*, вес 4 *т*).[17]

Возможность осуществления другого варианта атомной бомбы определилась тогда, когда выяснилось, что ^{239}Pu ведет себя в отношении деления аналогично ^{235}U. Так как сам ^{239}Pu образуется в результате захвата нейтрона изотопом ^{238}U, последний из вредного балласта (при

первом варианте) превращается в ценное исходное сырье. Это уже само по себе имеет громадное значение, так как допускает гораздо более полное использование природного урана.[18]

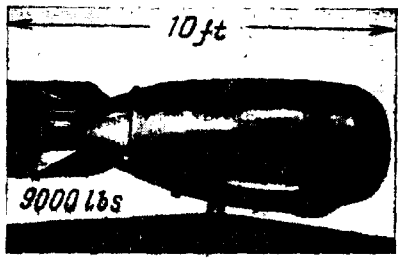


Рис. XVI-50. Общий вид первой атомной бомбы.

Практическая реализация второго варианта требовала получения значительных количеств плутония. Для этой цели были сконструированы специальные ядерные реакторы («котлы») большого масштаба, состоящие из графита, в массе которого распределены стержни металлического урана (рис. XVI-51). Роль графита заключается в замедлении нейтронов, переходящих от одного стержня к другому, с целью максимального их использования для деления ядер.

Основные протекающие в ядерном реакторе процессы могут быть выражены следующим образом:

$$n + {}^{235}\mathrm{U} \rightarrow \text{осколочные ядра} + 2n$$
$$n + {}^{238}\mathrm{U} \rightarrow {}^{239}\mathrm{Pu} + 2\beta$$
$$n + {}^{239}\mathrm{Pu} \rightarrow \text{осколочные ядра} + 2n$$

Реактор рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить бесперебойное протекание первой реакции, которая является основным поставщиком нейтронов. Благодаря значительному количественному преобладанию ^{238}U вторая реакция идет без затруднений. Наконец, третья реакция начинает становиться заметной лишь после достаточного накопления плутония, причем ее протеканием отчасти компенсируется убыль ядер ^{235}U.

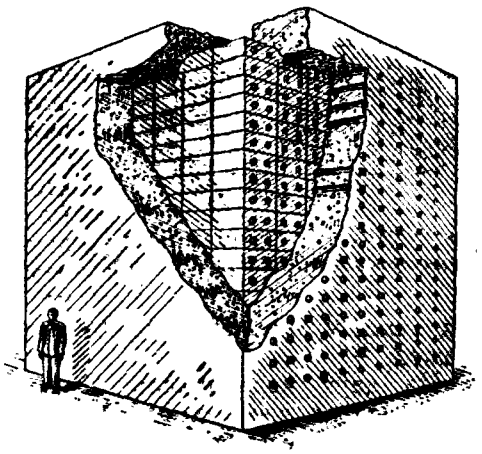


Рис. XVI-51. Общая схема небольшого ядерного реактора.

Принципиальная схема ядерного реактора показана на рис. XVI-52. Заполненное графитом и ураном реакционное пространство *А* окружено отражателем нейтронов *Б* и толстой обкладкой, *В*, служащей для защиты от излучений реактора. Контроль его работы осуществляется ионизационной камерой *Г*, передающей сигналы усилительному устройству *Д*. Последнее автоматически регулирует работу реактора путем выдвигания или вдвигания сильно поглощающего нейтроны стержня *Е* (сделанного из кадмия или бористой стали).

Протекающие в реакторе процессы сопровождаются выделением громадных количеств энергии, что ведет к быстрому повышению температуры. Так как с точки зрения выработки плутония это невыгодно, приходится производить интенсивное внутреннее охлаждение реакционного пространства.[19–24]

Урановые стержни периодически извлекаются из реактора (с заменой новыми) и подвергаются сложной химической переработке для выделения образовавшегося плутония. Так как выход его весьма невелик (менее 1%), он обходится в конечном счете очень дорого. Однако затраты на его производство все же меньше, чем на выделение эквивалентного количества ^{235}U из изотопной смеси. Кроме того, само производство плутония может быть поставлено в гораздо больших масштабах.[25, 26]

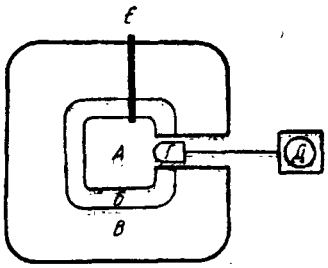


Рис. XVI-52. Принципиальная схема ядерного реактора.

Последнее относится также к другому виду ядерного «горючего» — изотопу ^{233}U (α-распад, $T = 1{,}6 \cdot 10^5$ л), который образуется в результате захвата медленного нейтрона торием по схеме

$$^{232}Th \xrightarrow{+n} {}^{233}Th \xrightarrow[T=22{,}1\text{ м}]{\beta} {}^{233}Pa \xrightarrow[T=27{,}0\text{ дн}]{\beta} {}^{233}U$$

По характеру деления ^{233}U ведет себя аналогично ^{235}U и ^{239}Pu. Так как содержание тория в земной коре втрое больше, чем урана, использование ^{233}U значительно увеличивает возможности получения ядерной энергии.[27–29]

Первым наглядным проявлением этой энергии был экспериментальный взрыв атомной бомбы, осуществленный 16 июля 1945 г. в Нью-Мексико (США); результаты испытания показали пригодность такой бомбы в качестве нового вида оружия, однако несравненно важнее освоение различных путей мирного использования ядерной энергии.[30, 31]

Большие перспективы в этом смысле открывает уже сам ядерный реактор. Если режим его эксплуатации ориентировать на максимальную

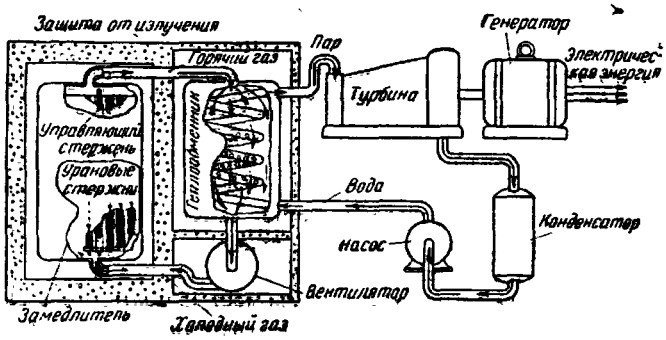


Рис. XVI-53. Схема возможного использования ядерной энергии.

отдачу энергии, то подобный реактор может быть положен в основу энергоцентрали, не требующей постоянного питания топливом. Принципиальная схема такой установки показана на рис. XVI-53.

Первая промышленная электростанция на ядерной энергии начала работать с лета 1954 г. в СССР. В настоящее время такие электростанции большой мощности действуют во многих странах. Успешно используются установки подобного же типа и на транспортных агрегатах (морских судах и др.).[32]

Хотя непосредственное использование ядерной энергии в двигателях пока недоступно, однако оно не невозможно. Суть вопроса заключается в нахождении методов ее «дозировки», и нет оснований думать, что задача эта не будет успешно разрешена.[33]

Вместе с тем за последние годы определилась практическая возможность получения громадных количеств энергии путем осуществления ядерных реакций совершенно иного типа — удалось, фигурально выражаясь, «свести солнце на землю».

Дополнения

1) Деление заряженной капли наступает тогда, когда электрическое отталкивание получает преобладание над поверхностным натяжением (в случае ядра обусловленным ядерными силами). Отсюда следует, что при прочих равных условиях из различных изотопов того или иного элемента легче будут делиться содержащие меньшее число нейтронов, т. е. обладающие меньшими массами.

2) Приближенным теоретическим расчетом «каплеподобного» ядра было показано, что деление его на две приблизительно одинаковые половины энергетически выгодно лишь при зарядах ядер выше примерно 50, причем с дальнейшим ростом заряда

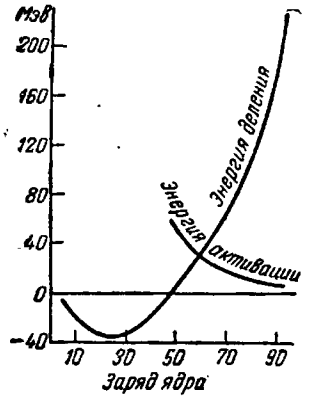


Рис. XVI-54. Энергии деления ядер.

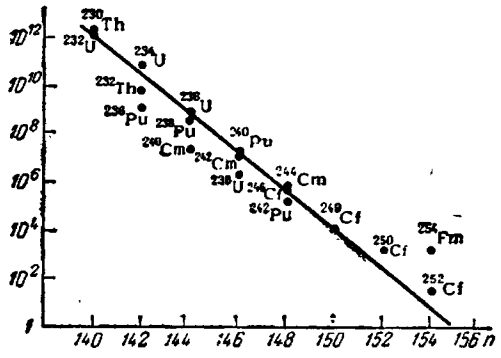


Рис. XVI-55. Зависимость отношения периодов полураспада по спонтанному делению и по α-распаду от числа нейтронов в ядре (n).

выход энергии должен быстро повышаться (рис. XVI-54). Однако, за исключением самых тяжелых ядер, деление требует большой энергии активации (IV § 2 доп. 10).

3) Как уже отмечалось в основном тексте, самопроизвольное деление осуществляется весьма редко: периоды полураспада по этому типу составляют для U и Th соответственно $8 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{20}$ лет. При спонтанном делении ядра ^{238}U выделяется в среднем 1,7 нейтрона и 1 *кг* естественного урана дает 15 нейтронов в секунду. По мере увеличения числа нейтронов в ядре отношение периодов полураспада по спонтанному делению и по α-распаду все более уменьшается (рис. XVI-55).

4) Искусственное деление ядер может быть вызвано не только нейтронами, но также протонами, α-частицами и очень жестким γ-излучением. В последнем случае делятся непосредственно сами возбуждаемые ядра, тогда как деление в результате захвата частицы присуще, строго говоря, вновь образующемуся возбужденному ядру. Например, для ^{238}U схема деления имеет вид: $^{235}U + n \to \{^{236}U\} \to$ осколочные ядра. Время существования промежуточного возбужденного ядра $\{^{235}U\}$ оценивается в 10^{-12} секунды.

5) Наряду с обычным делением на два крупных осколка изредка наблюдаются тройные и еще гораздо реже — четверные деления. Так, при взаимодействии с нейтронами ^{238}U на миллион двойных делений приходится только 7 тройных со сравнимыми массами осколков. Несколько чаще происходят тройные деления, при которых масса третьего осколка гораздо меньше масс двух основных.

6) Химическая природа осколочных ядер может быть различной, но сумма их атомных номеров равна атомному номеру урана. Обычно один из них бывает значи-

тельно тяжелее другого. Характерны комбинации Ba + Kr, Cs + Rb, La + Br, Xe + Sr и т. д.

Общий характер распределения масс осколочных ядер ^{235}U (при возбуждении деления тепловыми нейтронами) показан на рис. XVI-56. Как видно из рисунка, отношение масс обоих осколков большей частью близко к 3 : 2, а симметричное деление осуществляется лишь примерно в одном случае из каждых десяти тысяч. По мере увеличения энергии, вызывающей деление частицы (n, p, α), деление становится все более симметричным. По химии осколочных ядер имеется монография *.

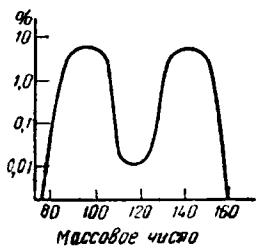


Рис. XVI-56. Распределение масс осколочных ядер.

7) Оба осколка имеют первоначально большие ионные заряды (порядка 20+) и громадные скорости, средние значения которых для тяжелого и легкого осколков оцениваются соответственно в $9{,}3 \cdot 10^8$ и $1{,}4 \cdot 10^9$ *см/сек*. Средняя длина пробега в воздухе тяжелого осколка равна 19 *мм*, легкого — 25 *мм*. Оба они полностью задерживаются слоем алюминия толщиной уже в 14 *мк*.

8) Осколочные ядра содержат больше нейтронов, чем то отвечает устойчивым изотопам данных элементов (например, наиболее тяжелые устойчивые изотопы бария и криптона имеют массы 138 и 86, что дает в сумме 224). Поэтому каждое из них претерпевает последовательные β-превращения, образуя в конечном счете устойчивый изотоп соответствующего элемента с более высоким атомным номером. Примером может служить следующий ряд (в скобках даны значения T):

$$^{140}Xe\,(14\text{ с}) \longrightarrow {}^{140}Cs\,(64\text{ с}) \longrightarrow {}^{140}Ba\,(12{,}8\text{ дн}) \longrightarrow {}^{140}La\,(40\text{ ч}) \longrightarrow {}^{140}Ce$$

9) Деление ядра урана связано, таким образом, с возникновением искусственной радиоактивности, причем больше всего образуется радиоэлементов, характеризующихся малыми периодами полураспада. Примерами часто образующихся и долговечных продуктов деления могут служить ^{90}Sr (β, $T = 28$ *л*) и ^{137}Cs (β, $T = 30$ *л*). «Выход» каждого из этих изотопов составляет около 6%, т. е. образование его наблюдалось приблизительно в 6% всех изученных случаев деления.

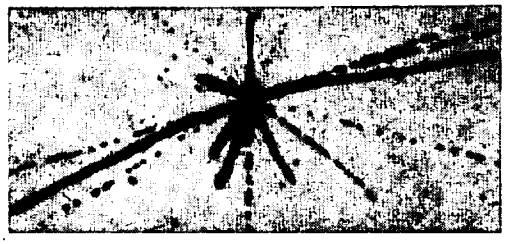


Рис. XVI-57. Взрывной распад ядра.

10) С помощью бомбардировки частицами, обладающими энергией порядка десятков или сотен *мэв*, удается вызывать деления ядер висмута, свинца и ряда еще более легких элементов. Примерами могут служить реакции по схемам $^{63}Cu + p \rightarrow {}^{38}Cl + {}^{25}Al + n$ и $^{107}Ag + p \rightarrow {}^{61}Co + {}^{45}Sc + 2n$, вызываемые протонами с энергиями соответственно выше 60 и 180 *мэв*. Первый из этих процессов эндотермичен, второй — экзотермичен (примерно по 10 *мэв*). Вероятности осуществления обеих реакций крайне малы (поперечные сечения порядка 10^{-8} барна).

Опыт показывает, что энергия выделяющихся при подобных делениях легких частиц недостаточна для вызывания деления соседних ядер. В этом заключается принципиальное отличие рассматриваемых процессов от деления ядер урана.

11) Под действием очень жестких космических лучей может иногда возникать своего рода «взрыв» ядра с полным его распадом. На рис. XVI-57 показаны следы подобного взрывного распада ядра Ag или Br, который удалось зафиксировать в толстых слоях фотографической эмульсии, подвергавшейся действию космических лучей.

* Химия долгоживущих осколочных элементов. Под. ред. А. В. Николаева. М., Атомиздат, 1970. 325 с.

12) Помимо ядра ^{238}U, делиться под действием быстрых нейтронов способны также ядра ^{232}Th, ^{231}Pa и ^{230}Io. Минимально необходимые для деления всех четырех ядер энергии нейтронов равны соответственно 1,0 *мэв*, 1,7 *мэв*, 0,1 *мэв* и 1,2 *мэв*. Характер зависимости эффективного сечения ($\sigma_д$) деления ^{238}U от энергии нейтронов показан на рис. XVI-58. Деление может вызываться и заряженными частицами, но лишь с энергиями, гораздо большими, чем для нейтрона.

13) На каждое деление ядра ^{235}U выделяется в среднем 2,5 нейтрона. Подавляющее большинство из них возникает в момент деления, но около 1% — с запозданием от долей секунды до нескольких минут. Подобные «запаздывающие» нейтроны обязаны

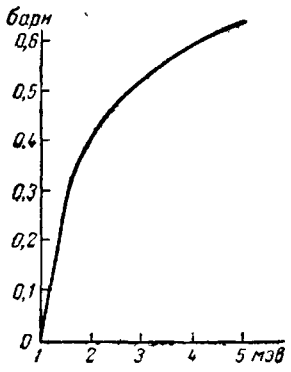


Рис. XVI-58. Сечения деления ^{238}U.

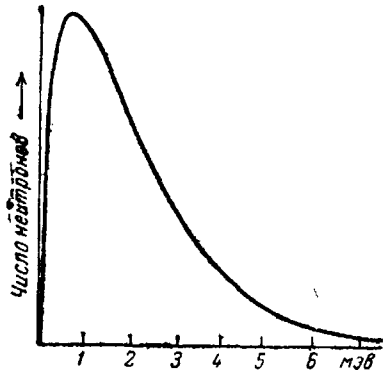


Рис. XVI-59. Энергии нейтронов деления ^{235}U.

своим происхождением осколочным ядрам. Распределение энергий, возникающих при делении ^{235}U нейтронов, показано на рис. XVI-59.

14) Процесс деления ^{235}U может быть в общей форме записан следующим образом:

$$^{235}U + n \longrightarrow \{^{236}U\} \longrightarrow X + Y + n + \gamma + \tilde{\nu}$$

В этом уравнении X и Y обозначают тяжелое и легкое осколочные ядра, а n, γ и $\tilde{\nu}$ — выделяющиеся при делении нейтроны, γ-лучи и антинейтрино. Общая энергия деления тем выше, чем ближе друг к другу массы осколков. В среднем она составляет 180 *мэв*, которые распределяются между отдельными продуктами деления примерно следующим образом:

Продукты деления	X	Y	n	γ	$\tilde{\nu}$
Энергия, *мэв*	67	95	6	6	6

Последующий радиоактивный распад осколков дает в сумме еще около 15 *мэв* (из которых треть приходится на долю антинейтрино).

15) Так как 1 *эв* при температурном пересчете соответствует 11600 *град*, по средней энергии осколков можно оценить создаваемую ими «кинетическую» температуру. Получается, что непосредственно в зоне деления она составляет 900 миллиардов градусов. Если допустить, что концентрация осколков такова же, как молекул идеального газа при обычных условиях, то в зоне деления создается давление около 2 миллиардов атмосфер. Реальные значения и температуры, и давления должны быть гораздо ниже (из-за относительно малой концентрации осколков и их неподчинения законам идеальных газов). Однако они все же очень велики (по ориентировочным данным — 50 млн. *град* и 1 млн. *атм*), чем и обусловлен взрывной эффект атомной бомбы.

16) Показанная на рис. XVI-49 схема атомной бомбы предполагает шарообразную форму заряда в момент взрыва. При наличии чистого ^{235}U его критическая масса не превышает нескольких килограммов, а радиус шара — нескольких сантиметров. Если заряд до такой чистоты не доведен, то его необходимые размеры становятся больше. «Стандартной» считается первая атомная бомба, эквивалентная 20 млн. *т* тротила.

Хороший отражатель должен иметь большое сечение рассеивания медленных нейтронов ($\sigma_р$) при малом сечении их захвата ($\sigma_з$). Помимо графита этим требованиям удовлетворяют, например, металлический бериллий и его окись. Заряд ^{235}U при прочих равных условиях используется для взрыва тем полнее, чем большее время предоставляется развитию лавины (в данном случае важны миллионные доли секунды). Поэтому оболочка атомной бомбы делается из возможно более прочного материала. Мощность такой бомбы ограничена нижним и верхним пределами, так как общая масса ^{235}U может лежать в интервале между одной и немногими критическими.

17) Схема работы установки для электромагнитного разделения изотопов в большом масштабе — т. н. *калютрона* — показана на рис. XVI-60. Она слагается из источника ионов урана, ускоряющего электрического поля (в котором ионы приобретают большие скорости), мощного магнитного поля (в котором ионы движутся по полуокружностям с радиусами, зависящими от их масс) и приемной системы. На установку электромагнитного разделения подавался материал, предварительно обогащенный ^{235}U при помощи термодиффузии UF_6.

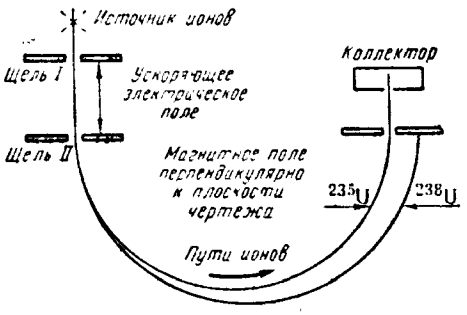


Рис. XVI-60. Схема работы калютрона.

18) Эффективное сечение захвата изотопом ^{238}U медленного нейтрона ($\sigma_з$) в общем обратно пропорционально его энергии (или скорости), причем исчисляется единицами барнов или их долями. Однако в узкой области энергий нейтрона около 5 *эв* оно резко возрастает до нескольких тысяч барнов. Такое *избирательное* поглощение ядрами частиц *определенных* энергий наблюдается довольно часто и носит название *резонансного поглощения*. Существование резонансных энергетических уровней прямо указывает на наличие определенных закономерностей во внутренней структуре атомных ядер.

19) Определяющее значение для проектирования, пуска и последующей работы ядерного реактора имеет величина т. н. *коэффициента размножения* (k). Под последним понимается отношение числа вызывающих деление нейтронов на данной стадии процесса к их числу на его предыдущей стадии.

Так как деление ядра ^{235}U вызывается одним поглощенным нейтроном, а выделяется при делении в среднем 2,5 нейтрона, максимально мыслимое значение k составляет 2,5. Однако такая величина возможна лишь при полном отсутствии потерь нейтронов вследствие их выхода из реактора или захвата ядрами без последующего деления. В действительности эти потери настолько велики, что практически удается получать значения k, лишь немногим превышающие единицу (опробованный 2 декабря 1942 г. первый реактор имел максимальное значение $k = 1{,}0006$ и мощность 0,5 *вт*).

Потери на выход нейтронов могут быть снижены увеличением размеров реактора и использованием отражателя, а захват нейтронов различными посторонними ядрами — высокой чистотой графита и урана. Сложнее обстоит дело с захватом нейтронов без последующего деления ядрами ^{238}U, которые в интервале энергий нейтрона от 1 *Мэв* до 5 *эв* имеют ряд резонансных уровней с очень высокими значениями $\sigma_з$. Так как энергии почти всех выделяемых при делении ^{235}U нейтронов выше 5 *эв* (рис. XVI-59), а содержание ^{238}U в 140 раз больше, чем ^{235}U, реактор из чистого природного урана вообще не мог бы работать.

Из изложенного следует, что для обеспечения возможности пуска реактора (т. е. значения $k > 1$) необходимо добиться замедления нейтронов до энергий ниже 5 *эв* без существенного захвата их ядрами. Это и достигается размещением урановых стержней в толще графита: замедляясь при переходе от одного стержня к другому, нейтроны не встречают по пути ядер ^{238}U, а уже замедленные до энергий ниже 5 *эв* нейтроны поглощаются сравнительно мало (для тепловых нейтронов $\sigma_з = 2{,}7$).

В отличие от ^{238}U (рис. XVI-58) ядра ^{235}U способны делиться при поглощении нейтронов всех энергий. Однако деление вызывает не каждый поглощенный нейтрон, так как первоначально образующиеся метастабильные ядра ^{236}U стабилизуются иногда путем испускания γ-луча. Вероятность и деления, и простого захвата возрастает по мере снижения энергии нейтронов (при их тепловых скоростях $\sigma_д = 580$, а $\sigma_з = 110$ барнов).

20) Реакционное пространство урано-графитовых реакторов обычно имеет форму куба со стороной от единиц до десятков метров (рис. XVI-51). Размеры могут быть тем меньше, чем выше достижимое без учета объемного фактора значение k, т. е. чем чище исходные материалы, лучше отражатель, рациональнее распределение стержней в массе графита и т. д. С другой стороны, размеры должны быть тем больше, чем выше желательная мощность реактора.

Мощность эта определяется числом делений за единицу времени в условиях нормальной работы реактора ($k = 1$). Так, при $3 \cdot 10^{16}$ делениях в секунду, т. е. суточном делении одного грамма ядер (из которых до 3% падает на ^{238}U), реактор имеет мощность около 1 *Мвт* и производит примерно 1 *г* плутония за сутки. Современные промышленные реакторы имеют мощности в сотни *Мвт*.

21) Деление каждого грамма ядер сопровождается образованием почти такого же количества осколков, многие из которых обладают большими сечениями захвата тепловых нейтронов (например, ^{149}Sm при выходе около 1,4% имеет значение $\sigma_з = 40\,000$ барнов, т. е. примерно в 70 раз большее, чем $\sigma_д$ для ^{235}U). Тем самым в процессе работы реактора его первоначальное значение k непрерывно снижается. Компенсировать это (для сохранения постоянной мощности) можно путем выдвигания регулирующих стержней, однако лишь до тех пор, пока максимальное значение k не станет меньше единицы.

Основной мерой борьбы с загрязнением реактора осколками является заделка урановых стержней в алюминиевые обкладки (с достаточно частой сменой стержней). Не пропуская осколки в толщу графита, слой алюминия вместе с тем предохраняет уран от коррозии при внутреннем охлаждении реактора (которое осуществляется обычно путем пропускания сквозь каналы для стержней больших количеств воды).

22) Необходимые для охлаждения ядерных реакторов количества воды огромны. Так, атомная электростанция мощностью 1 тыс. *Мвт* потребляет ее примерно столько же, сколько все население Москвы. Очень важно то обстоятельство, что выпускаемая вода на $10 \div 30$ *град* теплее поступающей. Это создает серьезную угрозу нежелательного изменения биологических условий водоемов, в которые она отводится.

23) Наличие мощного нейтронного и радиоактивного излучения реактора вызывает необходимость окружении его защитными обкладками. Выбор материала для них осложняется совершенно различным характером проникающей способности нейтронов и γ-лучей (§ 4). Основную роль играют обычно бетонные массивы в несколько метров толщиной. Интересно отметить, что в воде ядерного реактора (с мощностью 2,5 *Мвт*) было обнаружено несколько видов бактерий и даже одна синяя водоросль, приспособившиеся к жизни под постоянным облучением.

24) Значительные преимущества перед графитовыми имеют в некоторых отношениях ядерные реакторы, использующие для замедления нейтронов тяжелую воду. Так как D_2O замедляет нейтроны лучше графита, а поглощает их меньше, достаточно высокое значение k достигается при гораздо меньшем объеме реактора. Последний может содержать уран не только в форме металлических стержней, но и в виде раствора его солей. При достаточном обогащении урана изотопом ^{235}U реактор способен работать и на обычной воде.

25) Выделение плутония из его смеси с очень большим количеством урана дополнительно осложняется присутствием всевозможных элементов, образовавшихся путем радиоактивных превращений осколочных ядер. Первый разработанный процесс основывался на ряде последовательных растворений и осаждений с параллельным изменением валентности Pu от 4 до 6 и обратно. Для ^{239}Pu характерны $\sigma_д = 740$ и $\sigma_з = 300$.

При каждом делении он испускает в среднем не 2,5 (как ^{235}U), а 2,9 нейтрона. По иностранным данным (1960 г.), плутоний расценивается в 25 раз дороже золота.

26) Вследствие крайней вредности мощного радиоактивного излучения, сопровождающего производство плутония, управление всеми его стадиями либо полностью автоматизировано, либо осуществляется из-за защитных укрытий. Образование большого количества радиоэлементов при взрыве атомной бомбы создает возможность использования продуктов такого взрыва в качестве радиоактивных отравляющих веществ.

27) Перевод тория в ^{233}Pa и ^{233}U может быть осуществлен с помощью нейтронов обычного уранового реактора. Достаточно обогащенный изотопом ^{233}U торий становится исходным материалом для реакторов, по мере работы которых концентрация ^{233}U возрастает (так как его больше образуется, чем тратится на деление). Этот изотоп характеризуется значениями $\sigma_д = 530$ и $\sigma_э = 60$. При каждом делении он испускает в среднем 2,5 нейтрона (как и ^{235}U).

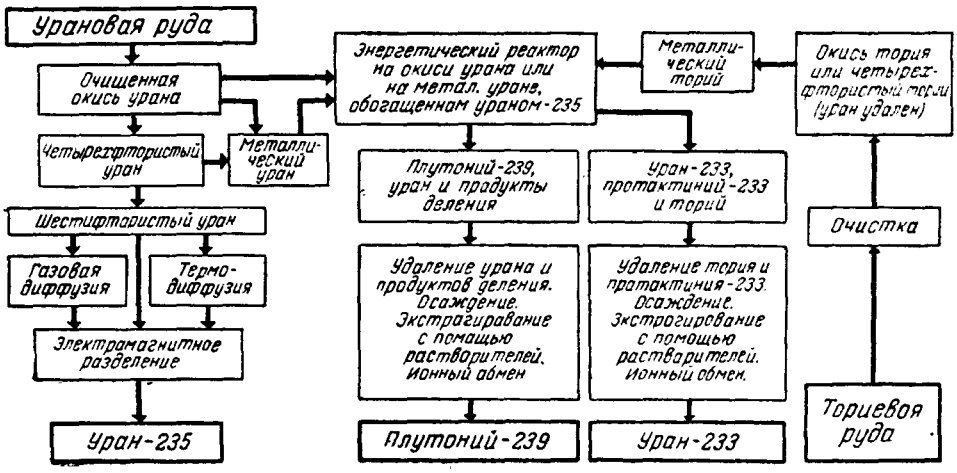


Рис. XVI-61. Схема производства ^{235}U, ^{239}Pu, ^{233}U.

28) Достаточно (>3%) обогащенный легко делящимися изотопами (^{235}U, ^{233}U, ^{239}Pu) ядерный реактор может работать на быстрых нейтронах. С одной стороны, это позволяет исключить замедлители (графит и др.), с другой — добиться не только воспроизводства, но даже размножения «горючего». Последнее достигается в таких («бридерных») реакторах размещением ^{238}U или ^{232}Th вокруг активной зоны. Постепенный переход ядерной энергетики на использование быстрых нейтронов весьма вероятен.

29) Общая схема производства делящихся изотопов урана и плутония дана на рис. XVI-61. По применению химии в ядерной технологии имеются монографии *.

30) Как мощные источники нейтронов ядерные реакторы используются для получения различных радиоэлементов. Некоторые из последних входят в состав «радиоактивной золы» реактора, т. е. являются долгоживущими осколочными ядрами. Например, в среднем при делении каждого грамма ^{235}U образуется 0,025 *г* ^{99}Tc и 0,016 *г* ^{147}Pm. Подобные осколки могут быть частично выделены при переработке урановых стержней (и их алюминиевых обкладок).

---

* Даусон Д., Лонг Г. Химия в ядерной энергетике. Пер. с англ., под ред. М. М. Сенявина. М., Госатомиздат, 1962. 196 с.

Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии. пер. с англ. М., Атомиздат, 1967, 430 с.

31) Гораздо шире поставлен синтез радиоэлементов путем временного помещения в реактор (или между ним и защитной обкладкой) специально подобранных исходных материалов. Например, исходя из NH_4NO_3 или $Ca(NO_3)_2$ по реакции $^{14}N(n, p)^{14}C$ получают долгоживущий изотоп углерода, имеющий большое значение для химических и биологических исследований.

32) Весьма важной является проблема захоронения обладающих очень высокой радиоактивностью неиспользуемых отходов ядерной энергетики. Отдельные страны решают ее различно, но всегда приходится тщательно обеспечивать невозможность последующего выхода этих отходов в зону жизни.

33) Хотя общее содержание урана и тория в земной коре по массе примерно в сто раз меньше содержания углерода, однако деление каждого грамма атомных ядер может, принципиально говоря, дать в 2,5 млн. раз больше энергии, чем сжигание грамма угля. Отсюда следует, что с открытием деления атомных ядер энергетические ресурсы человечества сразу колоссально возросли.

§ 7. Термоядерные процессы. Источником энергии Солнца (и других звезд) является не распад, а синтез атомных ядер, причем основное значение имеет образование гелия из водорода по суммарной схеме:

$$4p = \alpha + 2e^+ + 565 \text{ млн. } ккал$$

В действительности реакция эта идет не таким простым путем, а через ряд промежуточных стадий.[1]

Необходимым условием протекания подобных реакций является прямое столкновение одноименно (положительно) заряженных и поэтому взаимно отталкивающихся частиц. Такое столкновение тем вероятнее, чем больше концентрация частиц и их кинетическая энергия (т. е. выше температура). Так как в недрах звезд и давление, и температура достаточно велики, условие это там выполняется.[2-5]

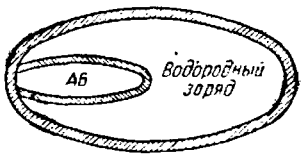


Рис. XVI-62. Принципиальная схема водородной бомбы.

Реализовать термоядерные процессы в земных условиях оказалось возможным лишь с помощью высокой температуры (порядка десятков миллионов градусов), возникающей при взрыве атомной бомбы. Только она могла послужить «спичкой», способной дать начало искусственно осуществляемым реакциям синтеза атомных ядер.

В различные мыслимые процессы этого типа ядра атомов водорода вступают тем охотнее, чем они тяжелее. Наиболее реакционноспособным является ядро трития — тритон (t). Оказалось, что лишь при его участии создаются системы, которые может «поджечь» обычная атомная бомба.

Так как получение трития сложно и дорого, желательно по возможности снизить его содержание в исходном «горючем». Это может быть достигнуто синтезом тритонов в момент взаимодействия с ^6Li огромного общего числа нейтронов, выделяющихся при взрыве «поджигающей» атомной бомбы.

Искусственно вызываемые термоядерные процессы были пока реализованы лишь в форме так называемой водородной бомбы, принципиальная схема которой показана на рис. XVI-62 ($АБ$ — атомная бомба). Обычной ее «начинкой» является, по-видимому, ^6LiD (с возможно малой примесью LiT), а основными протекающими при взрыве процессами — следующие ядерные реакции:

$$^6Li + n \to \alpha + t + 110 \text{ млн. } ккал$$
$$t + d \to \alpha + n + 400 \text{ млн. } ккал$$

Как показывают уравнения, первая из них «рождает» нужные для второй тритоны, а вторая — нужные для первой нейтроны, т. е. они взаимно последовательны и поддерживают друг друга. Суммарно за их счет на каждый грамм использованного «горючего» получается в три с лишним раза больше энергии, чем при делении ядер урана или плутония. Так как это сопровождается резким повышением температуры, в дальнейшее протекание процесса могут быть вовлечены и некоторые другие ядерные реакции.[6,7]

Термоядерные процессы крайне трудно регулировать, поэтому перспективы их мирного использования пока неясны. Это не значит, однако, что таких перспектив не существует. Напротив, есть основания надеяться, что задача технического освоения термоядерной энергии будет успешно разрешена уже в недалеком будущем.[8–10]

Если учесть, как много было познано за последние годы, вряд ли можно сомневаться в том, что мы стоим на пороге еще больших достижений. «Ум человеческий открыл много диковинного в природе и откроет еще больше, увеличивая тем свою власть над ней» (Ленин).

Дополнения

1) Рис. XVI-63 показывает, что атомы водорода практически полностью ионизированы уже при 25 000 °К. В этих условиях газ состоит, следовательно, из свободных протонов и электронов. Ионизированный газ носит название *плазмы*. Различают низкотемпературную (порядка тысяч или десятков тысяч градусов) и высокотемпературную плазму. Последняя и является той средой, в которой протекают термоядерные процессы. По высокотемпературной плазме имеются монографии *.

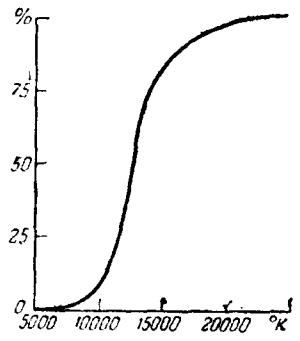


Рис. XVI-63. Зависимость степени ионизации водорода от температуры.

2) Прямое осуществленне синтеза ядер гелия из протоиов требует одновременного столкновения четырех частиц, что практически иемыслимо даже при самых благоприятиых для реакции условиях. В действительиости этот синтез осуществляется по приводимым ииже двум основным вариантам.

Водородный (*pp*) цикл

Последовательные реакции	$2\,[p(p+e^+ + \nu)\,d]$	$2\,(e^+ + e^- \to 2\gamma)$	$2\,[p\,(d,\,\gamma)\,{}^3\mathrm{He}]$	${}^3\mathrm{He}\,({}^3\mathrm{He},\,2p)\,\alpha$
Выделяемая энергия, *Мэв* . .	2 [0,164 + (0,257)]	2·1,02	2·5,49	12,85
Среднее время осуществления	$1{,}4\cdot10^{10}$ лет	мгновенно	5,7 *сек*	10^6 лет

Время прохождения всего цикла определяется наиболее медленной его стадией. В круглых скобках показана энергия, уносимая нейтрино (т. е. практически теряемая для окружающего звезду мира).

Углеродный (CN) цикл

$p\,({}^{12}\mathrm{C},\,\gamma)\,{}^{13}\mathrm{N}$	${}^{13}\mathrm{N} \to e^+ + \nu + {}^{13}\mathrm{C}$	$p\,({}^{13}\mathrm{C},\,\gamma)\,{}^{14}\mathrm{N}$	$p\,({}^{14}\mathrm{N},\,\gamma)\,{}^{15}\mathrm{O}$	${}^{15}\mathrm{O} \to e^+ + \nu + {}^{15}\mathrm{N}$	$p\,({}^{15}\mathrm{N},\,\alpha)\,{}^{12}\mathrm{C}$
1,95	1,50 (+0,72)	7,54	7,35	1,73 (+0,98)	4,96
$1{,}3\cdot10^7$ л	7,0 м	$2{,}7\cdot10^6$ л	$<3{,}2\cdot10^8$ л	82 с	$1{,}1\cdot10^5$ л

Времена реакций рассчитаны для температуры $13\cdot10^6$ °К и плотности 100 $г/см^3$ при содержании 80% водорода и 0,6% (C + N) по массе.

* Арцимович Л. А. Элементарная физика плазмы. М., Атомиздат, 1966. 200 с.

Франк-Каменецкий Д. А. Плазма — четвертое состояние вещества. М., Атомиздат, 1968. 160 с.

3) Ход энерговыделения обоих циклов в зависимости от температуры (при данных выше условиях плотности) показан на рис. XVI-64. Как видно из него, при относительно низких температурах предпочтительнее *pp*-, а при более высоких — CN-цикл. Следует отметить, что выше примерно $1 \cdot 10^7$ °К на последнюю реакцию водородного цикла начинают в меньшей или большей степени накладываться реакции $^3He + {}^4He \rightarrow {}^7Be + \gamma$, $^7Be + e^- \rightarrow {}^7Li + \nu$, $^7Li + p \rightarrow 2\,{}^4He$, а при еще более высоких температурах — реакции $p + {}^7Be \rightarrow {}^8B + \gamma$, $^8B \rightarrow Be + e^+ + \nu$, $^8Be \rightarrow 2\,{}^4He$.

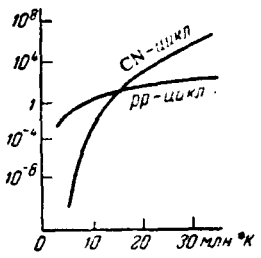


Рис. XVI-64. Энерговыделение звездных циклов [эрг/(г·сек)] в зависимости от температуры.

4) Подобные процессы, идущие в недрах достаточно массивных и горячих звезд, могут приводить к образованию ядер даже самых тяжелых химических элементов. В частности, изредка происходящие необычайно мощные вспышки т. н. сверхновых звезд обусловлены, вероятно, спонтанным делением ядер калифорния. На это указывает то обстоятельство, что ход спада светимости этих звезд во времени совпадает с периодом полураспада ^{254}Cf ($T = 60$ дн). По вопросу о путях образования химических элементов имеются обзорная статья * и специальные монографии **.

5) По-видимому, можно думать, что в условиях центральной области Солнца — плотность 100 *г/см*^{3}, температура 16 миллионов градусов — оба приводившиеся выше цикла приблизительно равновероятны (рис. XVI-64). Хотя радиус Солнца составляет 696 тыс. *км*, размеры его по сравнению с наиболее крупными звездами невелики (рис. XVI-65). Все же при поверхностной температуре около 5800 °К оно ежесекундно излучает $9 \cdot 10^{22}$ *ккал* (что соответствует уменьшению массы приблизительно на 4 млн. *т*). Исходя из спектральных данных было подсчитано, что содержание водорода в общей массе Солнца ($2 \cdot 10^{27}$ *т*) достаточно для поддержания энергии его излучения в течение миллиардов лет.

Так как энергия излучения нагретого тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры, уже сравнительно небольшие ее колебания на поверхности Солнца могут создавать заметные временные изменения количества получаемого Землей тепла. Другой причиной таких временных изменений может быть повышение или понижение концентрации космической пыли на пути солнечных лучей к земле (150 млн. *км*). Следует отметить, что движение в мировом пространстве пылинок с диаметром около 0,1 *мк* определяется не столько силой тяжести, сколько давлением света. Поэтому, например, Солнце не притягивает, а отталкивает такие пылинки.



Рис. XVI-65. Сравнительные размеры некоторых звезд.

6) Протекающими при взрыве водородной бомбы побочными ядерными реакциями могут быть $d + d \rightarrow t + p + 4{,}0$ *Мэв*, $d + d \rightarrow {}^3He + n + 3{,}3$ *Мэв*, $d + d \rightarrow \alpha + 24{,}0$ *Мэв*, $^6Li + d \rightarrow 2\alpha + 22{,}4$ *Мэв*, $t + d \rightarrow \alpha + n + 17{,}6$ *Мэв*, $t + p \rightarrow \alpha + 19{,}7$ *Мэв* и др. Однако вероятности осуществления всех этих процессов гораздо меньше, чем приведенных в основном тексте. Давление в центре взрыва водородной бомбы, по приближенной оценке, оставляет 1 млрд. *ат*.

7) При взрыве водородной бомбы выделяется множество нейтронов, что ведет к возникновению больших количеств различных радиоэлементов, которые могут затем действовать в качестве радиоактивных отравляющих веществ. Особенно усиливается такая опасность, если возможно образование радиоэлементов из атомов материала

* Лаврухина А. К., Успехи химии, 1959, № 11, 1310.

** Лаврухина А. К., Колесов Г. М. Образование химических элементов в космических телах. М., Госатомиздат, 1962. 172 с.

Лаврухина А. К. Ядерные реакции в космических телах. М., «Наука», 1972. 254 с.

самого корпуса бомбы. В отличие от обычной атомной водородная бомба не имеет верхнего предела мощности, которая ограничивается только соображеннями технического характера.

8) По-видимому, перспективными для управляемого термоядерного синтеза могут быть в настоящее время лишь взаимодействия $d+d$ и $d+t$. На рис. XVI-66 и XVI-67 схематически даны их сравнительные характернстики. Первый рисунок показывает, что ЭПС для взанмодействия $d+t$ значительно выше, чем для $d+d$, но около энергни дейтронов в 10^5 *эв* проходит через максимум. Это зиачит, что в области энергий выше 10^6 *эв* взаимодействие $d+d$ может стать даже более вероятным. На рис. XVI-67 для

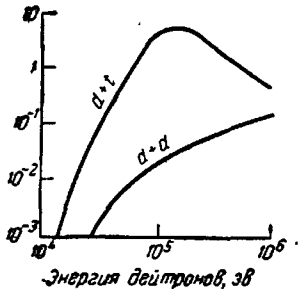


Рис. XVI-66. Эффективные сечения реакций $d+d$ и $d+t$ (барн).

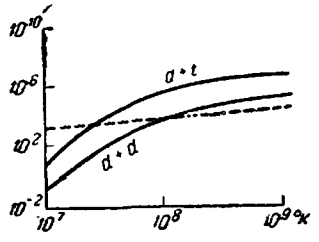


Рис. XVI-67. Создаваемая мощность при реакциях $d+d$ и $d+t$ [*вт*/(*см*^{3} · *сек*)].

плазмы с плотиостью 10^{17} *ядер*/*см*^{3} пуиктиром показан приблизительный уровень рентгеновского излучения, уносящего энергию из системы. Самопронзвольно продолжающнмся (прн данной плотиости плазмы) процесс может быть только в условнях температур выше этого уровня (т. е. выше примерио $5\cdot10^7$ °K для $d+t$ нлн 10^8 °K для $d+d$). С другой стороны, если «время жизни» частиц в плазме τ (*сек*), а их чнсло n (в *см*^{3}), то самопроизвольное продолжение процесса требует $n\tau > 10^{14}$. Пока удалось достичь лишь $n\tau \approx 10^{12}$ и температур плазмы около $1\cdot10^7$ *град*. По управляемому термоядерному синтезу имеются монографии *.

9) Возможно, что реальнее осуществление не непрерывно протекающего, а периодического термоядерного процесса путем его возбуждения в отдельных порциях исходиого вещества (как у автомобильного мотора). Этой порцией могла бы, по-видимому, служить крупинка ^{6}LiD, а возбудителем — луч мощного импульсного лазера. Опыты в этом направлеини проводились, одиако ие ясно, будет ли такая система экоиомически выгодной.

10) С техническим овладением термоядерными процессами энергетические ресурсы человечества стаиут практически безграничными. Сбывается предвидеяие В. И. Вернадского (1922 г.): «Недалеко время, когда человек получит в свои руки атомиую энергию, такой источиик силы, который даст ему возможиость строить свою жнзнь, как он захочет».

---

* Пост Р. Высокотемпературная плазма и управляемые термоядерные реакции. Пер. с англ., под ред. С. Ю. Лукьянова. М., Издатинлит, 1961. 117 с.

Арцимович Л. А. Управляемые термоядерные реакции. Изд. 2-е, М., Физматгиз, 1963. 496 с.

Приложение 1

Основы систематической номенклатуры неорганических соединений*

Общие положения

Из всех основных характеристик неорганического соединения наиболее постоянной во времени является состав. Представления о структуре данного вещества, распределении в нем электронной плотности, характерных для него валентных соотношениях и т. д. по мере роста наших знаний могут меняться, и иногда меняются очень сильно. Вместе с тем для многих неорганических соединений (ряда интерметаллидов, нитридов, карбидов и др.) вообще нет сведений о внутреннем строении, а известен только состав. Поэтому именно **состав** должен служить основой непротиворечивой и постоянной в своих принципах номенклатуры неорганических соединений.

Номенклатура неорганической химии слагается из формул и названий. Руководящим принципом ее рационального построения является **единство** формулы и названия, обеспечивающее возможность непосредственного перехода от одного к другому. Однако речь должна идти не о создании новой номенклатуры «на пустом месте», а о рационализации и унификации уже установившейся системы формул и названий.

Существующая номенклатура складывалась стихийно, и ее состояние нельзя считать отвечающим современным требованиям. Если способы написания **формул**, в основном, общепринятые и особых изменений не требуют, то значительно хуже обстоит дело с **названиями** соединений. Как известно, в настоящее время параллельно применяются две основные номенклатуры таких названий — старая русская (хлористый натрий и т. п.) и приближенная к международной латинизированная (хлорид натрия и т. п.). Обе они используют заимствованную в начале прошлого века из Франции неудобную систему «обратного» чтения формул (тогда еще писали ClNa, SO^4Na^2 и т. д.). Очевидно, что при совершенствовании номенклатуры разумно стремиться к **минимализации** логических операций, необходимых для перехода от формул к названиям и обратно, т. е. строить названия «по ходу формул». Это становится особенно актуальным в связи с уже намечающимися возможностями автоматизированной обработки химических данных при помощи электронных счетно-логических машин.

Применяемые названия неорганических соединений могут быть подразделены на две группы — условные и систематические. Условные названия или вовсе не вытекают из формул («бертоллетова соль», «аммиак» и т. п.), или имеют с ними лишь некоторую односторонюю связь («серная кислота», «едкий натр» и т. п.). Логический переход от таких названий к формулам (или обратно) вообще немыслим, и соответствие между теми и другими приходится в каждом отдельном случае только запоминать. Существующие систематические названия (например, хлорид, сульфат, фосфат и т. п.— натрия, кальция, алюминия и т. п.) точного представления о составе соединений, как правило, также не дают и для перехода от них к формулам требуется активное использование некоторой дополнительной информации. Между тем **рациональные** названия должны непосредственно давать **однозначное** словесное описание химических формул соответствующих веществ. Следовательно, номенклатуру нужно строить в плане имения рациональных названий и она должна быть по своим основам достаточно универсальна.

---

* Рекомендованы Номенклатурной комиссией Научного совета по Неорганической химии АН СССР.

Основным требованием к систематическому названию является однозначность описания им состава неорганического соединения. Лишь в порядке дальнейших уточнений следует стремиться к отображению в названии также и других характеристик соединения — его строения, химической функции и т. д. Такое повышение информативности названия может быть в большей или меньшей степени достигнуто путем введения специальных терминов, использования определенного порядка написания формул и т. п. Однако подобные дополнения к основной номенклатуре, как правило, осложняют ее, а потому должны вводиться лишь в меру широко понимаемой целесообразности. Например, присваивать определенной атомной группировке индивидуальное название имеет смысл только в том случае, если она встречается достаточно часто, и лишь при условии, что это не может повести к разночтениям.

Химическая номенклатура, как таковая, создается для непосредственного ее использования специалистами. Поэтому нет надобности подробно перечислять общепринятые и не изменяемые положения, а достаточно сформулировать основы нового подхода (прямо вытекающего из пункта 2.251 международной номенклатуры) и дать примеры их практического приложения.

Формулы

1. Символы химических элементов не изменяются. Исключением является *иод*, для которого в соответствии с международной номенклатурой принимается символ I (вместо J). Для тяжелых изотопов водорода — ^2H и ^3H — могут быть использованы отдельные символы — D и T. В качестве общего обозначения элементов применяется буква Э, общего обозначения металлов (катионов) — буква М, общего обозначения анионов — буква X, а общего обозначения галогенов (галоидов) — буква Г.

2. Отдельным числовым характеристикам элемента отводятся следующие места около его символа:

атомный номер	— слева внизу
массовое число	— слева вверху
число атомов	— справа внизу
ионный заряд, состояние окисления или валентность	— справа вверху

В обозначении ионного заряда цифра предшествует знаку, а в записи состояний окисления знак предшествует цифре. Валентность дается римской цифрой. Положительные и отрицательные заряды гидратированных ионов в растворах рекомендуется обозначать соответственно точками и штрихами. Свободные электроны валентного слоя могут быть показаны около символа точками (симметрично по осям: сверху, снизу, слева, справа). Примеры:

$$_{16}S;\ ^{32}S;\ S_8;\ S^{2-};\ S^{+6};\ S^{IV};\ S'';\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}$$

Такие характеристики применимы и к общим обозначениям (п. 1).

3. В самом общем случае обычная для неорганической химии линейная формула соединения имеет вид

$$AaBbCcDdEe...$$

где A, B, C, D, E... — символы химических элементов, a, b, c, d, e... — числовые индексы при них. Порядок построения линейных формул из атомов (или атомных групп) жестко не регламентируется и, в основном, сохраняется существующий. Следует подчеркнуть, что написание формул может меняться в зависимости от задач их использования. Например, во внутренних сферах комплексных соединений формулу воды целесообразнее писать не H_2O, а OH_2, формулу серной кислоты иногда целесообразнее писать не H_2SO_4, а $SO_2(OH)_2$ и т. д.

4. В формулах простых соединений ионного (или явно выраженного полярного) характера более электроположительная часть, как правило, пишется впереди,

а более электроотрицательная — позади. У кислых и основных солей соответственно водород или гидроксил ставится перед кислотным остатком. В смешанных солях вперед обычно выносится более электроположительный (из катионов) или электроотрицательный (из анионов) элементы. Примеры:

$$NaHSO_4,\ Mg(OH)Cl,\ KNaCO_3\ PbFCl$$

5. Наиболее полную информацию о химическом соединении **ковалентного** характера дает его **структурная** формула. При переходе от нее к обычной для неорганической химии линейной какая-то часть этой информации теряется. Для уменьшения такой потери желательно, где это возможно без излишнего усложнения линейных формул, давать их написание приближенным к соответствующим структурным. Например, целесообразнее писать не $POCl_3$, а $OPCl_3$, так как объем полезной информации при таком написании повышается.

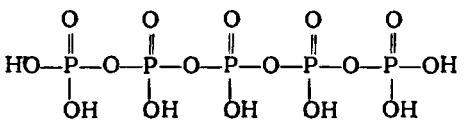
6. Запись формул простых по составу **изомерных** соединений должна давать возможность распознавания изомеров, т. е. вестись в соответствии со структурой каждого из них. Например, циановая, изоциановая и гремучая кислоты записываются соответственно HOCN, HNCO и HCNO. Для отличия от окисных перекисные группировки рекомендуется писать в скобках. Примеры:

$$MnO_2,\ но\ Ba(O_2)\ или\ K(O_2);\ WO_3,\ но\ K(O_3)$$

7. В случае более сложных соединений возникает противоречие между информативностью и простотой записи, разрешаемое обычно в пользу простоты. Например, общепринятая формула боразола — $B_3N_3H_6$ — фиксирует его состав, но ничего не говорит о структуре. Если пользование непосредственно структурными формулами слишком громоздко, а раскрытие структуры соединения желательно, то целесообразно прибегать к линейной записи структурных формул. Для автоматической обработки химических данных это становится необходимым.

8. При линейной записи структурных формул **циклических** соединений циклы выделяются восклицательными знаками, а образующие их звенья (атомы или радикалы) снабжаются последовательной нумерацией. В формуле звена первым пишется атом самого цикла, а цифры нумерации сопровождаются апострофами. Друг от друга разнородные звенья отделяются дефисами. Например, линейная запись структурной формулы боразола имеет вид !1′3′5′BH-2′4′6′NH!, а его симметричного диметилпроизводного — !1′BCH_3-2′6′NH-3′5′BH-4′NCH_3!. Аналогично записываются и другие изомеры. Например, запись !1′BCH_3-2′NCH_3-3′5′BH-4′6′NH! обозначает, что метильные группы расположены при соседних атомах.

9. Линейная запись структурных формул **цепеобразных** соединений ведется в общем аналогично циклическим, но без восклицательных знаков. С последовательной нумерацией выписываются разделяемые дефисами отдельные звенья цепи, в которых на первое место ставятся атомы элементов, выделяемых в качестве центральных. Атомы или радикалы, связанные только с одним таким центральным атомом, ставятся вслед за ним в скобках, а связывающие центральные атомы друг с другом выносятся за скобки. И в том, и в другом случае отдельные атомы или радикалы разделяются запятыми. Например, изополикислоте $H_7P_5O_{16}$ отвечает структура



которая линейно записывается следующим образом:

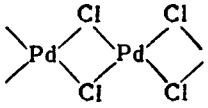
$$1'P(O,OH,OH)O\text{-}2'3'4'P(O,OH)O\text{-}5'P(O,OH,OH)$$

Возможные изомеры отмечаются так же, как и в циклических соединениях.

Само собой разумеется, что линейная запись структурных формул в случае надобности (для ввода в счетно-логическую машину и др.) может быть распространена

и на более простые соединения. Так, OP(S)Cl и OP(SCl) записываются соответственно P(O, S, Cl) и P(O, SCl).

10. При **одинаковых** звеньях линейная запись цепных и циклических структур сильно упрощается: достаточно цифрой показать число звеньев и затем через апостроф дать формулу звена. Например, восьмичленный цикл элементарной серы передается записью !8'S!, а четырехчленный цикл фосфонитрилхлорида — записью !4NPCl$_2$!. В случае бесконечных цепей цифра заменяется буквой *n*, а формула сопровождается многоточием. Например, запись *n*'PdCl, Cl... указывает на бесконечную цепь типа

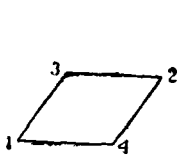


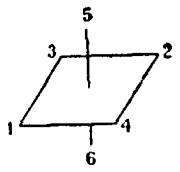
(а запись *n*'Pd(Cl)Cl... означала бы аналогичную цепь, но со связями лишь через один хлор).

11. В **комплексных** соединениях комплексообразователь (сокращенно КО) пишется впереди, а остальные составные части внутренней сферы вслед за ним. Как правило, внутренняя сфера комплексных соединений ограничивается прямыми скобками. Порядок записи лигандов жестко не регламентируется, но в большинстве случаев целесообразнее сперва перечислять лиганды ионного, а затем уже нейтрального характера. Для общего обозначения лигандов используется буква L. Вверху справа около нее может быть римской цифрой указана дентатность лиганда: L^{I}, L^{II} и т. д.

12. Непосредственно связанные с комплексообразователем атомы лигандов в случае надобности отмечаются значком ^ над их символами. Например, формула [Cu($\widehat{N}H_2CH_2C\widehat{O}O$)$_2$] показывает, какие имеино атомы аминоацетат-иона связаны с ионом меди.

13. **Пространственная изомерия** комплексных соединений с квадратной или октаэдрической внутренней сферой может быть представлена осевым способом линейной записи лигандов, которая проводится в следующем порядке:





Изомер	Форма записи
$K\begin{bmatrix} Br & & Cl \\ & Pt & \\ NH_3 & & I \end{bmatrix}$	K[Pt(NH$_3$)ClBrI]
$K\begin{bmatrix} Cl & & Br \\ & Pt & \\ NH_3 & & I \end{bmatrix}$	K[Pt(NH$_3$)BrClI]
$K\begin{bmatrix} Cl & & I \\ & Pt & \\ NH_3 & & Br \end{bmatrix}$	K[Pt(NH$_3$)IClBr]

Наличие *цис-транс*-изомерии обычно отмечается соответствующей приставкой, которую следует давать курсивом через дефис перед внутренней сферой (в катионных и нейтральных комплексах) или после нее (в анионных комплексах). Примеры:

транс-[Pt(NH$_3$)$_4$Cl$_2$]Cl$_2$, *цис*-[PtCl$_2${P(C$_2$H$_5$)$_3$}$_2$],
K$_2$[Pt(CN)$_4$Cl$_2$]-*транс*

14. В формулах **интерметаллических** и других соединений с неясным строением и неопределенной полярностью отдельных составных частей элементы, как

правило, пишутся по порядку возрастания индексов при них. Если полярность сомнений не вызывает, то электроположительная часть обычно выносится вперед. Примеры:

$$Ag_8Hg_4, \quad Na_3Sn$$

15. Кристаллические фазы нестехиометрического состава обозначаются знаком приближенного равенства перед ближайшей целочисленной формулой (например, $\sim VO$), а количественно — соответствующими дробными индексами (например, $VO_{0,85} \div VO_{1,25}$). Если желательно качественно отметить отклонение бинарного вещества от стехиометрических соотношений в определенную сторону, то после формулы ставится знак $>$ или $<$. Например, $\sim VO>$ обозначает избыток кислорода, а $\sim VO<$ — недостаток кислорода. При наличии трех или более элементов необходимые пояснения могут быть даны после формулы в скобках.

Названия

16. Все изотопы химического элемента носят одно и то же название. Если требуется отметить тот или иной индивидуальный изотоп, то к названию элемента присоединяется через апостроф соответствующее массовое число (пример: кислород'18). Исключением является водород, для изотопов которого — ^1H, ^2H и ^3H — могут быть использованы специальные названия — протий, дейтерий и тритий.

17. Для отдельных групп элементов в случае надобности применяются следующие групповые названия:

F, Cl, Br, I, At	— галогены (галоиды)
S, Se, Te, Po	— халькогены
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	— инертные газы (аэрофилы)
Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	— щелочные металлы
Ca, Sr, Ba, Ra	— щелочноземельные металлы
№ 58 (Ce)—№ 71 (Lu)	— лантаниды (общее обозначение Ln)
№ 90 (Th)—№ 103 (Lr)	— актиниды (общее обозначение An)

Элементы, следующие за ураном, могут быть объединяемы названием трансурановые элементы (транс-ураны).

18. Простые вещества, как правило, носят те же названия, что и соответствующие элементы. Из их аллотропических модификаций некоторые имеют специальные названия (алмаз, графит, озон и т. п.), которыми и следует пользоваться. В систематической номенклатуре различная атомность молекул может быть отражена соответствующими числовыми приставками (например: O — моноксид, O_2 — диоксид, O_3 — триоксид) или условными обозначениями (α, β ... — формы и т. п.).

19. Соответствующее линейной формуле неорганического соединения

$$AaBbCcDdEe...$$

систематическое название строится в общем случае по типу

$$aAbBcCdDeE...$$

т. е. путем последовательного перечисления составных частей с соответствующими числовыми приставками перед ними.

20. Отдельные составные части систематического названия в обычных соединениях, как правило, разделяются дефисами, но для достаточно кратких названий допустимо и слитное написание (если это не может вызвать разночтения). В комплексных соединениях составные части внутренней сферы разделяют запятыми, тогда как частицы внешней сферы присоединяются через дефис. Те или иные характеристики соединения в целом или отдельных его частей даются через апостроф.

21. Для словесного выражения значений индексов a, b, c, d, e... используются числовые приставки моно, мон (1), ди (2), три (3), тетра, тетр (4), пента, пент (5), гекса, гекс (6), гепта, гепт (7), окта, окт (8), нона, нон (9), дека, дек (10). В большинстве случаев (если это не грозит потерей однозначности названия) приставка моно, мон может быть опущена. К числам одиннадцать и выше применяются непосредственно цифровые обозначения (в письме) или русские названия соответствующих чисел (в устной речи). То же относится и к дробным индексам в веществах нестехиометрического состава. Для неопределенных по значению чисел преимущественно используются приставки *эн* (*n*) и *эм* (*m*). Все числовые приставки пишутся слитно с тем словом, перед которым их ставят. Коэффициенты в химических уравнениях словесно выражают русскими наименованиями соответствующих чисел.

22. Символы химических элементов (A, B, C, D, E...) словесно выражаются, как правило, по их обычным русским названиям (в именительном падеже).

Для перечисленных ниже элементов в формулах соединений используются также следующие корневые термины:

O оксо, окс (оксид)	H гидро, гидр (гидрид)
S сульфо, сульф (сульфид)	N нитро, нитр (нитрид)
C карбо, карб (карбид)	P фосфо, фосф (фосфид)
Si силико, силик (силицид)	As арсено, арсен (арсенид)
Mn мангано, манган	Ag аргенто, аргент
Au ауро, аур	Fe ферро, ферр
Sn станно, станн	Hg меркуро, меркур
Cu купро, купр	Sb антимоно, антимон
Pb плюмбо, плюмб	Al алюмо, алюм

Если желательно подчеркнуть кислотную функцию водорода, то термин *гидро*, *гидр* заменяется термином *ацидо*, *ацид*. Для галогенов (галоидов) может быть использовано сокращенное групповое название *гало*, *гал* (галид).

23. Приведенные выше в скобках условные названия с окончанием *ид* применяются: 1) если данным элементом общее название соединения заканчивается и 2) если, во избежание разночтения, нужно подчеркнуть связь атома (или атомов) данного элемента только с одним другим (как правило, центральным) атомом рассматриваемого соединения. В обоих этих случаях концовка *ид* придается также названиям следующих элементов: F, Cl, Br, I, At, Se, Te, Po, B. Примеры:

Na_2O	динатрий-моноксид	N_2O	динитро-моноксид
CaO	кальций-оксид	NO	нитроксид
Al_2O_3	диалюминий-триоксид	NO_2	нитродиоксид
SiO_2	кремний-диоксид	SiFClBrI	кремний-фтор-хлор-бром-иодид
P_2O_5	дифосфор-пентоксид	SiHFClBr	кремний-гидро-фтор-хлор-бромид
SO_3	сера-триоксид	SiH_2FCl	кремний-дигидро-фтор-хлорид
Re_2O_7	диренний-гептоксид	SiH_3F	кремний-тригидро-фторид
OsO_4	осмий-тетроксид	SiH_4	кремний-тетрагидрид
B_5H_9	пентабор-нонагидрид	OP(SCl)	оксо-фосфор-сульфохлорид
$SnГ_4$	станно-тетрагалид	OP(S)Cl	оксо-фосфор-сульфид-хлорид

24. Подобным же образом — с перечислением всех элементов по ходу линейной формулы — могут строиться систематические названия и любых более сложных соединений. Примеры:

$Na_2B_4O_7$	динатрий-тетрабор-гептоксид
$H_3P_3O_9$	тринацидо-трифосфор-нонаоксид
$H_5P_3O_8$	пентанацидо-трифосфор-октоксид
$H_5P_3O_9$	пентанацидо-трифосфор-нонаоксид
$H_5P_3O_{10}$	пентанацидо-трифосфор-декоксид

25. Если желательно подчеркнуть центральное положение атома того или иного элемента в молекуле, то к его названию добавляется концовка *ал*. При этом элементы, имеющие окончание *ий*, теряют его, а для некоторых элементов используются приводившиеся выше корневые термины. Примеры:

KHF_2	калий-гидрал-дифторид
$KBrF_4$	калий-бромал-тетрафторид
$Cs[ThF_5]$	цезий-торал, пентафторид
Cl_3CSCl	трихлор-карбал-сульфохлорид
$[OBe_4(CH_3COO)_6]$	оксал, тетрабериллий, гексацетат
$K_2[SnCl_5]$	дикалий-станнал, гексахлорид
$Fe_2[Fe(CN)_5]$	дижелезо-феррал, гексацианид
F_2ClSbF_6	дифтор-хлорал-антимонал-гексафторид

26. Левые (открывающие) и правые (закрывающие) скобки могут быть показаны в систематических названиях даваемыми через двоеточие вставками «эс» (в общем случае), «кэс» (для круглых скобок), «пэс» (для прямых) и «фэс» (для фигурных). Числовая приставка перед такой вставкой пишется слитно с ней (в общем случае сокращенно — «дис», «трис» и т. д.) и относится ко всем охватываемым скобкой частицам.

Если одновременно имеются различные скобочные вставки, то числовые приставки целесообразнее относить не к левым, а к правым скобкам. Усложнять названия этими «скобочными» вставками следует лишь тогда, когда без них возможна неоднозначность перехода к формуле.

27. С помощью скобочных вставок может быть последовательно проведено однозначное словесное описание раскрывающих строение молекул линейных формул любой сложности, например:

$Hg[N(CF_3)_2]_2$ меркуро-пэс:нитро-кэс:карботрифторид:дикэс:дипэс

Однако из-за громоздкости такого описания целесообразнее пользоваться непосредственно формулами.

28. За некоторыми особенно часто встречающимися в составе соединений атомными группировками закрепляются индивидуальные условные названия:

OH	H_2O	H_3O		
HO	OH_2	OH_3	(O_2)	(O_3)
гидроксо (гидроксид)	акво (гидрат)	оксоний	пероксо (пероксид)	озоно (озонид)
NH_4	NH_3	NH_2	NH	N_3
аммоний	аммин (аммиакат)	амин (амид)	имин (имид)	азидо (азид)
NO	CO	NO_3	CO_3	ClO_4
нитрозил	карбонил	нитрат	карбонат	перхлорат
MnO_4	SO_4	CrO_4	PO_4	CN
манганат	сульфат	хромат	фосфат	циан (цианид)
NCS	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	CH_3COO
родан (роданид)	метил	этил	фенил	ацетат

и другие органические радикалы по их названиям. Как правило, приведенные в скобках термины используются тогда, когда данной группировкой название соединения заканчивается.

Этот список может быть расширен путем включения в него других общепринятых или вновь вводимых условных названий. Однако расширять его вряд ли целесообразно.

29. Каждая индивидуализированная атомная группировка рассматривается как единое целое и в полное название соединения вводится (подобно отдельным атомам) с приставками моно, ди, три и т. д. перед ее названием. Примеры:

$Fe(NO_3)_2$	ферро-динитрат	$Fe(NO_3)_3$	ферро-тринитрат
$Al_2(SO_4)_3$	диалюминий-трисульфат	$Ca_3(PO_4)_2$	трикальций-дифосфат
Na_2HPO_4	динатрий-ацидо-фосфат	NaH_2PO_4	натрий-диацидо-фосфат
$Bi(OH)(NO_3)_2$	висмут-гидроксо-динитрат	$Bi(OH)_2NO_3$	висмут-дигидроксо-нитрат
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$	хром, гексакво-трихлорид	$S_4(NH)_4$	тетрасера-тетримид

30. Для других атомных группировок используются «совместные» числовые приставки, отличающиеся от обычных добавлением «с:», что означает совместное удваивание, утраивание и т. д. всех атомов, упоминаемых: 1) либо до конца названия, 2) либо до следующей такой приставки, 3) либо до вставки «:эс» (если название рассматриваемой группировкой не заканчивается). Примеры:

$Sn(HPO_4)_2$	олово-дис:ацидофосфат
$Mg(H_2PO_4)_2$	магний-дис:диацидофосфат
$Ca(PCl_6)_2$	кальций-дис:фосфалгексахлорид
$Si[Si(CH_3)_3]_4$	силикал-тетрас:силкотриметил
$Na_4[Si(W_3O_{10})_4]$	тетранатрий-силикал,тетрас:тривольфрамдекоксид
$[Pt(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_4$	трис:платинал,гексаммин-тетрас:феррал,гексацианид
$[CoCl(NH_3)_5]_3(PO_4)_2$	трис:кобальт,хлор,пентаммин:эс-дифосфат

31. «Совместными» числовыми приставками снабжаются и такие индивидуализированные атомные группировки, названия которых сами являются составными. Примеры:

цис-$[PtCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$	*цис*'платина,дихлор,дис:триэтилфосфин
$[Co(NO_3)_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]NO_3$	кобальт,динитрат,дис:этилендиамин:эс-нитрат

32. В молекулярных соединениях названия отдельных молекул разделяются вставками буквы «-т-» (сокращенное: точка). Если по положению в общем названии соединения с этой буквой совпадает концовка «:эс», то последняя опускается. Примеры:

$TlF \cdot HF$	таллийфтор-т-гидрофторид
$TlF \cdot 2HF$	таллийфтор-т-дис:гидрофторид
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	динатрий-карбонат-т-декагидрат
$Ca(NO_3)_2 \cdot 8NH_3$	кальций-динитрат-т-октаммиакат
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	трис:кадмийсульфат-т-октогидрат

33. Словесное описание линейной записи структурных формул циклических и цепеобразных соединений проводится обычным порядком (по ходу формул). Названию предпосылается соответственно слово «цикл:» или «цепь:» (а если общая формула рассматриваемого вещества этим названием не заканчивается, то оно сопровождается вставкой «:эс»). Цифры нумерации звеньев даются их русскими названиями. Составные части звена разделяются запятыми, а друг от друга звенья отделяются дефисами. Например, запись — цепь: один'фосфал,оксид,дигидроксид,оксо-два'три'четыре'фосфал,оксид,гидроксид,оксо-пять'фосфал,оксид,дигидроксид — точно передает строение приведенной в п. 9 изополикислоты фосфора.

Однако из-за громоздкости такого озвучивания структурной формулы пользоваться им целесообразно лишь в необходимых случаях. Как правило, систематические названия циклических и цепеобразных соединений строятся по их суммарным формулам. Примеры:

$B_3N_3H_6$	трибор-тринитро-гексагидрид
$K_2S_3O_{10}$	дикалий-трисера-декоксид
$H_7P_5O_{16}$	гептацидо-пентафосфор-15оксид
$Ca_3Mo_7O_{24}$	трикальций-гептамолибден-24оксид

Если можно повысить информативность названия без его усложнения, то следует этим воспользоваться. Например, «полуструктурное» название триборинтриимин для $B_3N_3H_6$ лучше названия, образуемого просто по суммарной формуле.

34. Полимерный характер соединения фиксируется в случае надобности добавлением к названию через апостроф слова димер, тример... полимер. Примеры:

$(NaPO_3)_6$ натрийметафосфат'гексамер
$(NPCl_2)_3$ нитрофосфорднхлорид'тример
$(AlH_3)_n$ алюминийтригидрид'полимер

35. Заряд той или иной частицы словесно фиксируется добавлением к ее названию (через апостроф) слова катион или аннон с соответствующей числовой приставкой. То же относится к валентности свободных радикалов, для которых применяется (также даваемое через апостроф) слово радикал. Примеры:

Na^+ натрий'катион Cl^- хлор'анион SO_4^{2-} сульфат'дианион

Ca^{2+} кальций'дикатион, MnO_4^- манганат'аннон, MnO_4^{2-} маганат'дианнон

$[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ кобальт,пентаммин,акво'трикатион
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ железо,пентацнан,нитрозил'диаппон
$[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ » » » 'триаппон
$[Fe(CN)_5NO]^{4-}$ » » » 'тетраппон
NH_2 амин'радикал NH имин'дирадикал

36. Валентность элемента может быть, при необходимости, записана вслед за его названием римской цифрой в скобках. Пример:

$Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$ дисвинец(II)-свинец(IV)-тетроксид

Читается валентность по русскому названию соответствующей цифры (дисвинец'два-свинец'четыре-тетроксид).

37. Названия кристаллических фаз нестехиометрического состава даются добавлением через апостроф слова «фаза» к словесному выражению ближайшей целочисленной формулы. *Пример*: $VO_{0,85-1,25}$ — ванадийоксид'фаза. При желании отметить избыток того или иного компонента это словесно указывается в скобках. Пример:

ванадийоксид'фаза (избыток ванадия)

38. Отмечаемые массовыми числами «меченые атомы» при образовании названий выписываются в скобках после соответствующего слова. Примеры:

$^{24}NaCl$ натрий (^{24}Na)-хлорид $Na^{36}Cl$ натрий-хлорид (^{36}Cl)
$^{15}NH_3$ аммиак (^{15}N) $H_2^{35}SO_4$ дицидосульфат (^{35}S)

Если нужно, приводимому в скобках меченому атому дается дополнительная характеристика. Например, ион $S_2O_3^{2-}$ может содержать атом ^{35}S в центре (S^{VI}) или на периферии (S^{II}), что и уточняется обозначениями:

тиосульфат ($^{35}C^{VI}$) 'диаппон или тиосульфат ($^{35}S^{II}$) 'диаппон

39. В нужных случаях склоняется только последнее слово систематического названия (например: натрий-хлорид, натрий-хлорида, натрий-хлориду и т. д.).

40. При перечислениях производных одного и того же элемента, иона или радикала, применяется система неоднозначного описания: хлориды натрия, кальция и алюминия; нитрат, сульфат и фосфат калия; галиды фосфора и т. п.

Приведенные выше правила охватывают всю область неорганической химии. Как минимум, с их помощью точно описывается состав любого соединения, но во многих случаях они позволяют без существенного усложнения дать и несколько более развернутую его характеристику.

Так как новая номенклатура входит в общее употребление не сразу, а на протяжении довольно длительного времени, установившиеся в химической практике условные названия тех или иных атомных группировок (веществ в целом, молекул, радикалов или ионов) не исключаются. Часть таких названий («бертоллетова соль», «едкий натр» и т. п.) подвергнется, вероятно, естественному отмиранию, а другая часть («аммиак», «серная кислота» и т. п.) сохранится. Желательно лишь возможно быстрее изжить те единичные условные названия, которые могут оказаться созвучными с рациональными.

Приложение 2
(см. XV § 1 доп. 33)

Расчет молекул предельных углеводородов*

В простейшем случае молекулы CH_4 перераспределения электросродства углерода не происходит и для нее имеем: $p_{HC} = \frac{1,19-1}{1,19+1} = 0,087$, откуда $\delta_H = +0,087$ и $\delta_C = -0,348$. Однако уже для следующего гомолога — $H_3C—CH_3$ — такое перераспределение может иметь место.

Получение равновесных значений динамического электросродства достигается путем последовательных приближений — повторением расчетов с использованием полученных ранее цифр до постоянства E_{xi} (с заданной степенью точности). Атомы i делятся при этом на «пассивные», электросродство которых практически не меняется (в частности, H), и «активные», у которых статическое электросродство переходит в динамическое. Расчет ведется до получения равновесных значений динамического электросродства всех активных атомов рассматриваемой молекулы, а значения E_{xi} для пассивных устанавливаются уже после этого.

Например, произвольно задавая $\alpha = 1/2$ и точность до третьего десятичного знака, для $H_3C—CH_3$ получаем

при прямом распределении:	при обратном распределении:
$E^1_{CC} = 1,19\left(\frac{1,19\cdot 4}{1,19+3}\right)^{1/2} = 1,268,$	$E^1_{CC} = 1,19\left(\frac{1,19+3}{1,19\cdot 4}\right)^{1/2} = 1,117,$
$E^2_{CC} = 1,19\left(\frac{1,268\cdot 4}{1,268+3}\right)^{1/2} = 1,297,$	$E^2_{CC} = 1,19\left(\frac{1,117+3}{1,117\cdot 4}\right)^{1/2} = 1,142,$
$E^3_{CC} = 1,308,\quad E^4_{CC} = 1,311,$	$E^3_{CC} = 1,133.\quad E^4_{CC} = 1,136,$
$E^5_{CC} = 1,313,\quad E^6_{CC} = 1,313,$	$E^5_{CC} = 1,135,\quad E^6_{CC} = 1,135,$
$E_{CH} = 1,19\left(\frac{4}{3+1,313}\right)^{1/2} = 1,146.$	$E_{CH} = 1,19\left(\frac{3+1,135}{4}\right)^{1/2} = 1,210.$

Контрольным параметром при расчетах может служить атомная теплота образования (ΔH°_a), находимая путем суммирования стандартной теплоты образования углеводорода (из графита и H_2) с теплотами атомизации входящих в его молекулу атомов углерода (170,9 *ккал/г-атом*) и водорода (52,1 *ккал/г-атом*). Например, у метана $\Delta H^\circ_a = 17,9 + 170,9 + 52,1 \cdot 4 = 397,2$ *ккал/моль*.

Для возможности осуществления такого контроля необходимо установить зависимость энергий валентных связей от рассчитываемых атомных параметров. Можно считать, что энергия валентной связи $X — i$ слагается из *ковалентного* и *электростатического* взаимодействий по общей схеме $Э_{xi} = K^к(E_{xi} + E_{ix}) — K^э(\delta_x \cdot \delta_i)$, где $K^к$ и $K^э$ соответственно ковалентный и электростатический коэффициенты. Для простой связи С—С первый из них равен $\frac{85,2}{1,19+1,19} = 35,8$ *ккал/г-связь* (где 85,2 *ккал/г-связь* — энергия чисто ковалентной связи между атомами углерода в алмазе). Второй определяется несколько видоизмененным законом Кулона — выражением вида $332\frac{\delta_x \cdot \delta_i}{\tau \cdot d}$ *ккал/г-связь*, где d — ядерное расстояние (в ангстремах), а фактор рассеивания τ заменяет диэлектрическую проницаемость (ε) макроскопических систем.

---

* Подробнее см.: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1968, № 10, 2191.

Исходя из атомной теплоты образовании общая энергия одной связи C—H в метане определяется равной 397,2:4 = 99,3 *ккал/г-связь*. Для этой связи (d_{CH} = 1,09 Å) имеем $K^э = 332(\delta_H\delta_C)/\tau \cdot 1{,}09 = 305 \cdot 0{,}087 \cdot 0{,}348/\tau = 9{,}15/\tau$ и $K^к = (99{,}3 - 9{,}15/\tau)/(1{,}19 + 1) = 45{,}34 - 4{,}18/\tau$. Следовательно, общее уравнение для энергии связи C—H приобретает вид: $Э_{CH} = (45{,}34 - 4{,}18/\tau) \cdot (E_{CH} + 1) - 305(\delta_H\delta_C)/\tau$. Подобным же образом для связи C—C (d_{CC} = 1,54 Å) получаем $K^э = 332\left(\delta_{C_x} \cdot \delta_{C_y}\right)/\tau \cdot 1{,}54 = 216\left(\delta_{C_x} \cdot \delta_{C_y}\right)/\tau$ и $Э_{CC} = 35{,}8\left(E_{C_{xy}} + E_{C_{yx}}\right) - 216\left(\delta_{C_x} \cdot \delta_{C_y}\right)/\tau$.

Для превращения этих общих уравнений в расчетные необходимо установить характер распределения и значение τ. Используя оба типа распределения с α = 1, для двух наиболее легко рассчитываемых предельных углеводородов — этана $\left(\Delta H_a^\circ = 674{,}6\ ккал/моль\right)$ и неопентана $\left(\Delta H_a^\circ = 1519{,}4\ ккал/моль\right)$ — получаем следующие равновесные параметры их молекул при прямом (а) и обратном (б) распределениях:

C_2H_6	(а) $E_{CC} = 1{,}759$	$E_{CH} = 1{,}000$	$\delta_H = 0$	$\delta_C = 0$
	(б) $E_{CC} = 1{,}105$	$E_{CH} = 1{,}221$	$\delta_H = +0{,}100$	$\delta_C = -0{,}300$
$C^1(CH_3)_4^2$	(а) $E_{C_1C_2} = 1{,}19$	$E_{C_2C_1} = 1{,}352$	$E_{CH} = 1{,}136$	
	$\delta_H = +0{,}064$	$\delta_{C_2} = -0{,}256$	$\delta_{C_1} = +0{,}256$	
	(б) $E_{C_1C_2} = 1{,}19$	$E_{C_2C_1} = 1{,}047$	$E_{CH} = 1{,}247$	
	$\delta_H = +0{,}110$	$\delta_{C_2} = -0{,}266$	$\delta_{C_1} = -0{,}256$	

Задавая затем различные значения τ, можно рассчитать энергия связей, а их суммированием получить расчетные значения атомных теплот образования (Σ). Сводка результатов такой первоначальной прикидки дается ниже:

	прямое распределение					обратное распределение				
τ	1	2	3	4	∞	1	2	3	4	∞
C_2H_6	620	645	653	657	670	663	673	677	678	683
$C(CH_3)_4$ . . .	1536	1531	1529	1528	1526	1478	1511	1522	1527	1543

Как видно из сопоставления этих величин Σ с приведенными выше значениями ΔH_a° прямое распределение в данном случае отпадает, а при обратном распределении τ должно лежать где-то между 2 и 3 (ближе к последней величине).

Дальнейший (уже уточненный) расчет, с учетом также различных показателей подвижности, приводит к следующим значенням Σ:

$C_2H_6\left(\Delta H_a^\circ = 674{,}6\right)$

α \ τ	2,6	2,7	2,8
1	675,5	675,8	676,1
2/3	674,2	674,5	674,9
1/2	673,5	673,8	674,2

$C(CH_3)_4\left(\Delta H_a^\circ = 1519{,}4\right)$

α \ τ	2,6	2,7	2,8
1	1518,1	1519,0	1520,0
2/3	1518,5	1519,2	1520,1
1/2	1519,1	1519,8	1520,8

Таким образом, наилучшее согласие Σ с ΔH_a° в обоих случаях достигается при τ = 2,7 и α = 2/3. Поэтому расчетные уравнения для энергий связей (с несколько округленными коэффициентами) приобретают вид:

$$Э_{CH} = 43{,}8\left(E_{CH} + 1\right) - 113\left(\delta_H \cdot \delta_C\right)\ ккал/г\text{-}связь$$

$$Э_{CC} = 35{,}8\left(E_{C_{xy}} + E_{C_{yx}}\right) - 80\left(\delta_{C_x} \cdot \delta_{C_y}\right)\ ккал/г\text{-}связь$$

Если ход предыдущих рассуждений правилен, то при обратном распределении с $\alpha = {}^2/_3$ оба уравнения должны быть действительны и для других предельных углеводородов. Приводимые ниже данные это полностью подтверждают:

	$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	$HC(CH_3)_3$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$CH_3CH_2CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_4$
Σ	954,7	1234,4	1236,5	1514,3	1516,6	1519,7
ΔH°_a	954,3	1234,8	1236,8	1514,7	1516,6	1519,4

Автоматическое отражение расчетом энергетических различий структурных изомеров служит лучшим подтверждением правильности рассматриваемого подхода.

Теперь следует несколько ближе остановиться на факторе рассеивания τ. По-видимому, он является произведением вида $\tau_{xy} = \tau_x \cdot \tau_y$. Однако в общем случае непосредственно определимы лишь величины τ_{xy} (подобно, например, коэффициентам активности сильных электролитов). Вместе с тем у предельных углеводородов $\tau_{HC} = \tau_{CC}$. Можно думать поэтому, что $\tau_H = \tau_C = \sqrt{2,7} = 1,64$. Тогда $1:1,64 = 0,6$ представляет собой фактор перехода от формальных эффективных зарядов (δ) водорода и углерода (в предельных углеводородах) к истинным (δ'), т. е. $\delta' = 0,6\delta$.

Пользуясь этим фактором, по уравнениям вида $\mu_{xy} = 0,6 \cdot p_{xy} \cdot d_{xy} \cdot 4,80$ можно рассчитать дипольные моменты отдельных связей C—H или C—C в предельных углеводородах. Например, для связи C—H в метане получаем $\mu_{HC} = 0,6 \cdot 0,087 \cdot 1,09 \cdot 4,80 = 0,27D$, что совпадает с обычно приписываемым этой связи значением $\mu_{HC} = 0,3D$.

Само собой разумеется, что основное значение для химии имеют отнюдь не атомные теплоты образования (служащие лишь контрольным параметром), а та индивидуальная внутримолекулярная количественная характеристика атомов и связей между ними, которая определяется в результате расчетов. Например, для $\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}H(\overset{4}{C}H_3)_2$ характерны следующие параметры: $E_{C_1C_2} = 1,106$, $E_{C_2C_1} = 1,161$, $E_{C_2C_3} = 1,126$, $E_{C_3C_2} = 1,158$, $E_{C_3C_4} = 1,177$, $E_{C_4C_3} = 1,099$; $E_{C_1H} = 1,222$, $E_{C_2H} = 1,242$, $E_{C_3H} = 1,253$, $E_{C_4H} = 1,225$; $p_{C_1C_2} = 0,024$, $p_{C_2C_3} = 0,014$, $p_{C_4C_3} = 0,034$; $\delta_{H_1} = +0,100$, $\delta'_{H_1} = +0,060$, $\delta_{H_2} = +0,108$, $\delta'_{H_2} = +0,065$, $\delta_{H_3} = +0,112$, $\delta'_{H_3} = +0,067$, $\delta_{H_4} = +0,101$, $\delta'_{H_4} = +0,061$, $\delta_{C_1} = -0,276$, $\delta'_{C_1} = -0,165$, $\delta_{C_2} = -0,226$, $\delta'_{C_2} = -0,135$, $\delta_{C_3} = -0,194$, $\delta'_{C_3} = -0,116$, $\delta_{C_4} = -0,269$, $\delta'_{C_4} = -0,161$; $\mathcal{Э}_{C_1H} = 97,32 + 3,12 = 100,44$, $\mathcal{Э}_{C_2H} = 98,20 + 2,76 = 100,96$, $\mathcal{Э}_{C_3H} = 98,68 + 2,46 = 101,14$, $\mathcal{Э}_{C_4H} = 97,45 + 3,07 = 100,52$; $\mathcal{Э}_{C_1C_2} = 81,16 - 4,99 = 76,17$, $\mathcal{Э}_{C_2C_3} = 81,77 - 3,51 = 78,26$,

$$\mathcal{Э}_{C_3C_4} = 81,48 - 4,17 = 77,31.$$

Из приведенных данных видно, в частности, что по ряду $CH_3—CH_2—CH$ электроположительность водорода возрастает, тогда как электроотрицательность углерода уменьшается. Очевидно, что с этим и связаны особенности химического поведения первичного, вторичного и третичного атомов углерода. Вообще те «соотнесения» различных свойств насыщенных углеводородов с внутренними параметрами их молекул, которые ранее базировались на более или менее произвольных качественных оценках этих параметров, могут теперь надежнее производиться на количественной основе.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аверроес (Ибн-Рошд) 14
Авиценна (Ибн-Сина) 13, 15
Авогадро 20, 21, 23, 24, 25, 33, 66, 126, 180, 209, 217
Агрикола 9, 10, 598; II — 253
Адамс 218
Айюб ал Рухави 15
Ал-Джилдаки 14
Ал-Кази II — 57
Ал-Рази 13
Альберт Магиус 15
Анаксимен 14, 36
Андерсон II — 552
Ареис II — 150
Аристотель 8, 10, 11, 12, 14, 15, 36, 37, 212, 216, 575; II — 185
Аррениус 168, 169
Архимед 12; II — 56
Астон II — 536

Бальмер 78, 79, 83, 85, 228
Бартлетт II — 411
Бейлар II — 451
Бекетов Н. Н. 71
Беккерель 67
Белов Н. В. II — 150
Бертло 543
Бертолле 17, 18, 90, 127; II — 133
Берцелиус 19, 20, 21, 90, 230
Бессемер II — 329
Бирингуччио 9, 10; II — 251
Блеккетт II — 552, 547, 588
Бойль 10
Бокий Г. Б. II — 150
Бор 74, 78, 79, 81, 82, 86, 219, 222, 223
Бори 86
Брауиер Б. 215
Бреистед 179
Бройль 85
Брэгг II — 138
Бутлеров А. М. 27, 30, 66, 542, 543, 567, 568; II — 546
Бэкон 15

Вавилов С. И. II — 558
Ваи Гельмонт 16
Ваи-дер-Ваальс 104
Ваит-Гофф 167
Вей Бай-яи 12
Велер 543, 567
Веи Ваиг 216
Вернадский В. И. 567; II — 589
Вернер 219, 220
Вильсон 69
Вильяр II — 94
Винклер 215
Вульф Г. В. II — 138

Ган II — 576
Гебер (Джабир ибн Гайан) 13, 15; II — 8
Гейгер II — 531
Гейзенберг 85; II — 480
Гей-Люссак 20, 21, 22, 266
Гейтлер 91
Гельман А. Д. II — 99
Геири 157
Гераклит 14
Герон 36
Гесс Г. И. 147, 148, 150, 158, 255; II — 507
Гиббс 142
Гольдшмидт II — 150, 151, 157, 306
Гримм II — 154
Гриньяр II — 494
Гуид 229
Гюккель 185

Дальтои 18, 19, 20, 21, 212, 216, 230
Дебай 184, 185
Девард II — 254
Девис 500
Демокрит 212, 216
Демокритос Болос 12
Диоскорид 14; II — 194
Доберейнер 212, 216, 217
Дяткина М. Е. II — 453

Жолио II — 566, 567

Завойский Е. К. II — 338
Захариазен II — 150
Зинин Н. Н. 556
Зоммерфельд 80, 81, 86
Зосимос 466

Иванов А. А. II — 217
Иов (Айюб ал Рухави) 15

Каблуков И. А. 169
Каниццаро 21, 25, 217
Каньяда 216
Капила 216
Капица П. Л. 39
Каутилья 12
Клапейрон 22, 33
Клаус К. К. II — 381

Клеве 215
Клечковский В. М. 228
Коссель 74, 88, 91, 319, 407, 409; II — 314
Коулсон 544; II — 297, 448
Ко Хун 12, 639; II — 185
Крот Н. Н. II — 99
Ксенофан 14
Кулон 101
Курнаков Н. С. II — 51
Кэвендиш 118

Лавуазье 17, 118, 291
Лазарев П. П. II — 532
Ланжевен 230
Леблан II — 240
Леверье 215, 218
Левкипп 212, 216
Лекок де Буабодран 215
Ленин В. И. 3, 14, 63, 81, 86; II — 158, 552, 587
Леонардо да Винчи 36
Ле Шателье 125
Либавий 9, 634; II — 185
Либих 567
Ломоносов М. В. 16, 17, 38, 45, 51, 52, 60, 63, 65, 66, 70, 71, 111, 166, 212, 216, 507, 508; II — 51, 296
Лондон 91, 228
Льюис 87, 89, 90, 92, 185, 230, 410, 411; II — 300

Марк Грек 432
Мартен II — 330
Мейер 213, 217, 218
Менделеев Д. И. 23, 25, 26, 33, 39, 53, 97, 109, 155, 169, 212, 213, 214, 215, 218, 219, 221, 222, 273, 576, 578, 624; II — 60, 73, 164, 328, 367, 550
Меншуткин Б. Н. 216
Мёссбауэр II — 556
Мозли 73, 76, 218, 219
Мох Сидонский 216

Нильсон 215
Ньюлендс 217, 218
Ньютон 218
Нюхольм II — 453

Одлинг 217, 218
Оккиалини II — 547, 548, 552
Оргел II — 296, 451
Оствальд 64

Павлов И. П. 580
Павлов М. Г. 72
Парацельс 8, 9, 16; II — 185
Пастер 567
Паули 224
Перрен 64, 66
Петржак К. А. II — 576
Планк 78, 82
Плеханов Г. В. II — 534
Плиний 14; II — 194
Плутарх 13, 14
Полинг 544; II — 150, 479
Птоломей 12
Праут II — 546
Пруст 17, 18, 58, 127
Прянишников Д. А. 389

Разес 13
Райт II — 462
Раковский А. В. 218
Рауль 167
Резерфорд 68, 69, 72, 73; II — 558, 559
Рентген 72
Рогинский С. З. 128

Семенов Н. Н. 257
Сиджвик 410
Склодовская-Кюри М. 67; II — 528, 567
Скобельцин Д. В. II — 552
Сольве II — 240
Стас II — 546
Стефанос 13
Сыркин Я. К. 545; II — 297

Теллер II — 450
Теофраст 638
Тимирязев К. А. 575
Томас II — 330
Томсон 68, 69; II — 536

Уилсон II — 297
Уол 233

Фалес 14
Фарадей 204
Фаянс II — 296
Флеров Г. Н. 645; II — 576
Френкель Я. И. II — 136, 564

Хаген 61
Халид ибн Язид 13
Хартри 82

Черенков П. А. II — 558
Черняев И. И. II — 456
Чугаев Л. А. 408
Чэдвик 77; II — 547

Шанкуртуа 217, 218
Шилов Н. А. 128
Шмидт О. Ю. 569
Шоттки II — 136
Шредингер 85
Шталь 10
Штрассман II — 576
Шусторович Е. М. II — 297

Эвклид 12
Эддингтон 38
Эйнштейн II — 550
Эмпедокл 14
Энгельс Ф. 11, 18, 19, 45, 63, 114, 129, 169, 215, 537, 541, 570; II — 135, 296, 298, 558
Эпикур 216

Юкава II — 557

Ян II — 450

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

к I и II томам

Указатель составлен в алфавитном порядке существительных или принятых терминов. Названия химических соединений приводятся по общепринятой номенклатуре в краткой форме (например, для солей: галиды, нитраты, сульфаты и т. д.). В связи с тем, что в монографии большое число соединений не названы, а лишь дана их формула, для однотипных соединений дана общая формула и сведения о них сгруппированы, ссылки на них в указателе также сгруппированы по типу соединений, катиону, аниону, комплексообразователю, лиганду и т. п. Ссылки на конкретные соли приведены при катионах. Например, ссылку на хлорид кальция следует искать на слово «Кальций, хлорид».

Ссылки на страницы I тома приведены без указания тома, на страницы II тома имеют указание, например 12, 15 — страницы I тома, II — 12, 15 — страницы II тома.

Абсолютная
  температура 23, 45, 141
  электростатическая единица 71
Абсорбция 268
Авограмм 66
Автогенная сварка 498, 535
Агат 589
Агрегатные состояния 42, 53; II — 158, 464
Адамантан 548
Аддеиды II — 414, 424, 426, 439 сл.
Аддукты 159
Адсорбат 267
Адсорбент 267
Адсорбционная способность 267
Адсорбционное
  поле 266
  равновесие 268
Адсорбционный слой 267
Адсорбция 266—270, 493
  активированная 348, 351
  избирательная 268
  и катализ 346
Азид(ы) 387, 405 сл., 602; II — 16, 46, 68, 120, 174, 201, 237, 267 сл., 391, 596
  галоидные 405 сл.
  комплексные 456, II — 273, 403, 408
Азидо II — 596
Азидодитиоугольная кислота и производные 519
Азидосульфонован кислота и ее соли 406
Азидохлориды смешанные 406
Азот(а) 382 сл., 387 сл.
  алкильные производные II — 499
  аллотропия II — 470
  атмосферы 34, 433 сл.
Азот(а)
  атом, ионизация 387, II — 304
  — «замораживание» 388
  — радиус 96
  — сродство к электрону 387
  — строение 76, 89, 227, 387
  — электросродство 94; II — 480
  — энергия возбуждения 231
  атомарный 388
  атомное ядро, реакции II — 550, 559, 562, 563, 565
  валентность 229 сл., 388
  в белках 433, 567
  в природе 34, 118, 146, 382, 567; II — 464
  газообразный 383
  галиды 94, 386, 400 сл., 478; II — 507, 508
  двуокись 413
  — аддукты 478; II — 121, 201, 373
  — в комплексах II — 202, 273
  — димеры 422
  — получение 422
  — свойства физические 414 сл., 422
  — — химические 415 сл., 422 сл.
  — строение 422
  — эффективные заряды II — 514
  дицианид 523
  жидкий 383
  закись 413, 414, 419, 421; II — 519
  — гидрат 159
  изотопы 387; II — 538, 567
  ион II — 131, 301
  кислородные соединения 413—433
  координационное число II — 19

Азот(а)
круговорот 433—436
молекула, диссоциация 388
— ионизация 388
как адденд II — 390, 394
— кинетическая характеристика 66
— критический размер 595
— строение 388
— ядерное расстояние 96
окислы (оксиды) 19, 413, 418, 419
окись 413 сл., 419 сл.
— в воздухе 427
— в комплексах 421, 478; II — 272
— восстановление 421
— магнитная восприимч. II — 336
— образование 420, 480
— окисление 421, 426
— получение 414, 419 сл., 426
— поляризация II — 300
оксогалиды 414, 421
открытие 387
перекись 433
плотность по воздуху 40
получение 383, 387
применение 388
пятивалентный 229 сл.
радиоактивный II — 567
радиус межмолек. контакта II — 143
растворимость в воде 161, 388
— в железе II — 342
свойства 296, 383, 388, 463, 496; II — 519
связанный 383, 434 сл.
твердый 388
Азотистая кислота 416, 429; II — 511
свойства 423 сл.
соли, см. Нитриты
Азотистоводородная кислота 387, 405
Азотистый ангидрид 413, 415, 423
Азотная кислота 16, 416 сл., 428 сл.
ангидрид 418
безводная 428
взаимодействие с металлами и металлоидами 296, 417 сл.
восстановление 429, 430
диссоциация 337, 430
дымящая 417
как окислитель 289, 417, 429
как растворитель 428
молекула, строение 230, 428; II — 515
плотность 428
получение 416 сл., 426 сл.
применение 416
реактивная 417
соединения с нитратами II — 238
соли, см. Нитраты
свойства физические 417, 428, 429
— химические 417 сл.; II — 511
формы 429 сл.
эфиры 565
Азотноватая
кислота и ее соли 425
окись 415, см. также Азот(а), двуокись
Азотноватистая кислота и ее соли 425
Азотный ангидрид 19, 413, 418, 421
аддукты II — 47
взаимодействие с водой II — 511
получение 433
свойства 433; II — 511
теплота образования II — 465, 510, 512
Азотобактерии 435
Азофоска 453
Азурит II — 273
Аквамарин II — 114
Аквация комплексов II — 423, 459
«Акво» 134; II — 596
Аквокислоты II — 248
Аквокомплексы II — 389, 395, 402, 439 сл., 491 сл., 505
Аккумулятор(ы)
свинцовый 623 сл.
серебряно-цинковые II — 276
щелочные II — 189, II — 368
Активации энергия 129
Активность 184
Активные центры 350
Активный комплекс 129
Актинидное сжатие II — 105
Актиниды 221, 235; II — 71 сл., 91—111, 594
атомы, строение II — 95, 98, 452 сл.
— эффективные радиусы II — 147 сл.
бориды II — 111
валентность II — 92, 94
галиды II — 106, 110 сл.
гидриды II — 97 сл.
двухвалентные II — 110
ионы II — 149
карбиды II — 111
комплексы II — 106, 107, 109
нитраты II — 100, 103
нитриды II — 111
окислы II — 511
открытие II — 94
парамагнетизм II — 337 сл.
поглощение водорода II — 97
получение II — 94
свойства II — 92
трехвалентные II — 94, 108 сл.
четырехвалентные II — 93, 105 сл.
Актиний(ия) 235; II — 5, 71, 73 сл.
атом, ионизация II — 73
— радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 73
в природе II — 72
в рудах урановых II — 73
галиды II — 74 сл.
гидроокись II — 74
изотопы II — 73
ион, эффективный радиус II — 149
нитрат II — 75
окисл.-восст. потенциал II — 98
оксогалиды II — 74 сл.
открытие II — 73
получение II — 73
радиоактивный ряд II — 526—527, 575
свойства II — 72, II — 474
сульфид II — 76
фосфат II — 76
Актиноиды, см. Актиниды
Актор 295
Акцептор 295, 410 сл.
Аланаты II — 49, 68, 123, 168, 201, 370
комплексные II — 50
Алитнрование II — 37
Алкил(ы) 538 сл.; II — 496
Алкоголь(и) 373, 539
Алкоголяты 557, 651
Аллен 550
Аллотеллуровая кислота 363
Аллотропия 50; II — 153; 464, 470

Алмаз(ы) 493
атомная структура 107
графитизация 500
действие излучения II — 531
искусственные 500 сл.
показатель преломления 648
полупроводниковые 501
применение 500; II — 53'
природные 499, 500
свойства 499 сл.
твердость II — 156
Алмазная пыль 553
Алунд II — 33
Алхимия 7, 9, 15; II — 255
арабская 13, 14
в Китае 12, 432
европейская 14, 16
Альбит 584
Альдегиды 539, 560
Альфа-лучи, см. α-Лучи
Альфа-частица, см. α-Частица
Алюминаты II — 33 сл., 40 сл.
Алюминий(ия) II — 5, 32—51
азид II — 46
акво-ион, радиус II — 149
алкилы II — 496 сл.
амальгамы II — 191
амиды II — 49
аммиакаты II — 45
амфотерность 119
атом, радиус II — 147
— сродство к электрону 387
— электронное строение 76, 89, 227; II — 35
— электросродство 94; II — 480
— энергия ионизации 387
атомное ядро, сечение захвата II — 565
антимонид II — 48
арсенид II — 48
ацетат II — 34, 47
ацетилацетонат II — 47
ацетилид II — 48 сл.
ацидо-комплексы II — 505
биологическая роль 567; II — 35
боранат (боргидрид) II — 26, 50
бориды II — 49
валентность II — 33
в природе 118, 567; II — 32, 464
в цеолитах 595
выплавка II — 35
галиды II — 34, 44 сл., 50, 71, 508
— комплексные II — 34, 44 сл.
— полярность связи 94; II — 502
теплота образования II — 506
гидроацетилиды комплексные II — 49
гидрогалиды II — 50
гидроокись 173; II — 33 сл., 40, 511
дипиридильное производное II — 51
добыча II — 37
интерметаллиды II — 341, 487, 489
ион, гидратация 210
— деформируемость II — 280
— поляризация II — 301
— размер II — 130 сл.
как промотер 350
карбид 534; II — 48
катион II — 44
комплексы II — 34, 44 сл., 49 сл., 496, 505, 509, 517, 518
коррозионная стойкость II — 343
Алюминий(ия)
кристаллическая решетка II — 474
моногалиды II — 50, 71
нитрат II — 34, 47, 518
нитрид II — 48, 139
одновалентный II — 50
окись II — 33, 37
— водная II — 37
— диаграмма плавкости II — 58
как катализатор 348 сл., 384, 419, 562
— кристаллическая решетка 597
— применение 348 сл., 419, 562; II — 38
теплота образования II — 72, 510, 512
оксоамид II — 46
оксокарбиды II — 49
открытие II — 34
очистка II — 35, II — 50 сл.
перхлорат II — 47
получение II — 32
применение 501; II — 36 сл., 253
разложение воды 119
роданиды II — 46
свойства II — 32, 36 сл., 474, 475
селенид II — 47 сл.
сплавы 369, 482, 647; II — 32, 37, 115
сульфат II — 34, 46, 517
сульфид II — 47
теллурид II — 48
тетрахлорид-анион II — 45 сл.
тиоамид II — 46
тиогалиды II — 46
триметил, димер II — 496
— энергия связи II — 493
триметилфосфиновые производные II — 50
трифенил II — 496
триэтил II — 496
фосфат II — 34, 47
фосфид II — 48
фторид II — 44 сл., см. также Алюминий, галиды
— полярность связи 94
— растворимость в воде 241
— свойства II — 45, 503
фторосиликат 603
хлорид(ы) II — 34, 44 сл., 104, см. также Алюминий, галиды
— димер II — 45, 303
— получение и свойства II — 45, 465
хлорсульфонат 335
цианид(ы) II — 46, 509
электросродство 94
ядерные реакции II — 566 сл.
Алюминотермия 300, 369; II — 33, 37 сл., 166
Алюмо(алюм) II — 595
Алюмогидрид(ы), см. Аланаты
Алюмосиликаты 584 сл. 594 сл.; II — 32, 41
Алюмотермический метод, см. Алюминотермия
Амальгамы II — 182, 190 сл., 223, 249 сл., 342, 488 сл.
Америций II — 91, см. также Актиниды
атом, электронное строение 227
— эффективный радиус II — 147 сл
валентность II — 92, 93, 105, 110
гидрид(ы) II — 97, 98
изотоп II — 95
ион II — 101, 149

Америций
комплексы II — 101, 104 сл., 109, 505
окислительно-восстановительные потенциалы II — 98
окислы II — 110
парамагнетизм II — 338
получение II — 96
радиоактивность II — 574
свойства II — 92
синтез II — 568 сл.
Америций(II) II — 92, 93, 105, 110
Америций(III) II — 109, 110
Америций(IV) II — 106
Америций(V) II — 104 сл.
Америций(VI) II — 102
Аметист 589
Амид(ы) II — 596
ион, в комплексах II — 196
— протонное сродство 179
— радиусы II — 148, 157
металлов 386 сл., 397 сл.; II — 124, 169, 243, 278
Амидоселеновая кислота и ее соли 398
Амидостаниаты 398
Амидосульфоновая кислота и ее соли 398
Амин(ы) 386, 539, 554; II — 596
вторичные 555
органические 538 сл.
первичные 554
третичные 555
Амино-группа 386, 539; II — 596
Аминокислоты 541, 566, 574
Аминосульфиновые кислоты и их соли 399
Аминоуксусная кислота 566
Аминофосфаты 460
Аминофосфорные кислоты 460
Аминохлортриоксид 399
Аммиак 106, 386 сл., 576
в комплексах, см. Аммиакаты
водный, константа диссоциации 176
гидратация 392 сл.
жидкий 390 сл.
как растворитель 391 сл.
кристаллогидраты 395
молекула, ассоциация II — 485
— деформируемость 106
— дипольный момент II — 492
— ионизация II — 304
— полярность 106; II — 486
— протонное сродство 179
— строение 106, 384, 389
— структурная инверсия 390
— ядерные расстояния II — 486
окисление 390, 395 сл., 426
получение и синтез 117, 383 сл., 389
применение 390
производные 396, 398 сл.
растворимость 161, 392; II — 486
свойства физические 384, 389 сл., 555; II — 484, 485, 539
— химические 384 сл.
теплота образования 383; II — 484
физиологическое действие 390
энергии связей II — 484
Аммиакаты 379, 381, 384, 408, 409, 478, 642; II — 25, 50, 247, 278, 439 сл.
алюминия II — 45
бериллия II — 124, 441
бора II — 29
ванадия 491
Аммиакаты
галлия и аналогов II — 64 сл.
железа и аналогов II — 149, 324, 364, 374 сл., 419, 421, 441 сл., 459 сл.
константы нестойкости II — 460, 534
лития 642; II — 225, 228, 441
магния II — 121, 124, 441, 460
меди и аналогов 384, 408 сл.; II — 247, 262, 271, 419, 441, 459 сл.
натрия 441
платиновых металлов 408, 409, 412; II — 379, 385, 390, 393 сл., 401 сл., 408 сл., 420 сл., 445
теория равновесий в растворах II — 460
титана 652, 654 сл.
устойчивость II — 441
хрома 379, 421; II — 420, 429
цинка и аналогов II — 190, 193, 195 сл., 441, 460
циркония 649
щелочноземельных металлов 384, 408; II — 168 сл., 441
Аммин II — 596
Аммонал 394
Аммоний(ия) II — 596
амальгама II — 191
аммиакаты II — 443
ацетат 199
бериллат II — 117
бикарбонат 385, 394
бихромат 378
боранат (боргидрид) II — 25
бромид 325, см. также Аммоний, галиды
ванадаты 480, 483, 488
галиды 412
— полиморфизм II — 132
— растворимость 385, 391, 557
— энергия кристаллических решеток 412
гидроокись 384 сл., 392 сл.
— диссоциация 176, 183, 393
— кривые нейтрализации 194
гидросульфид 395
гипофосфит 445
гипохроматы 376
дитиокарбамат 519
ион(ы) 385; II — 19, 490
— в комплексах 407; II — 12
— гидратация 210
— диссоциация кислотная 393
— обнаружение 385 сл.
— поляризация II — 300
— свойства 393, 411
— строение 411
— эффективный радиус II — 148
карбаминовокислый 510
карбонат 494; II — 363, 517
молибдофосфат кислый 452 сл.
нитрат, диаграмма состояния II — 153
нитрат, комплексная соль II — 89
— применение 393 сл.
— растворимость 247, 385, 557
— устойчивость 385, 387, 394, 418
нитрид 386
нитрит 292, 383
озонид II — 229
окись 395
оксалат 564
перборат II — 12

Аммоний(ия)
пербромат 283
перекиси 395
перренат 309
персульфат 342
перхлорат 253, 264, 385, 394
полигалиды II — 235
полисульфиды 324 сл.
радикал 385, 395
роданид 526 сл.
соли 385, 406 сл., 411 сл.; II — 231
— применение 393 сл.
— устойчивость 395
субтетраборной кислоты соль II — 17
сульфат, II — 84, 89, 176
— получение промышленное 394 сл.
— применение 394
— растворимость 247, 385
сульфид 324, 325, 394
тетраметил II — 69
тиованадат 484
тиогерманат 624
тиогипобромит 325
тиокарбонат 518
тиостаннат 624
тиосульфат II — 275
фосфаты 385, 443
фосфит II — 455
фторид 393, см. также Аммоний, галиды
— двойной II — 437
— растворимость в жидком фтористом водороде 247
фтороборат II — 13
фторпиросульфат 341
фторсульфонат 398
хлорид, см. также Аммоний, галиды
— взаимодействие с окислами металлов 394
— значения pH растворов 199
— получение 395
— применение 393
— разложение 385
хлороборат II — 18
цианат 526
Амофос 453
Ампер 208
Амфотерность 173, 621
Анализ 543
катионов, качественный 324
кристаллохимический II — 135
объемный 334
радиоактивационный II — 571 сл.
спектральный 41
термический II — 54
физико-химический II — 51, 57
Ангидриды 54
Ангидрит II — 159, 176
Ангидрон II — 122
Ангстрем 41
Анемометр 36
Анид 560
Анизотропия II — 126
Анилин 555 сл.
Анионы 169, 203
деформируемость II — 282
кислородной кислоты II — 519
комплексные 414; II — 432
обозначение заряда II — 598
Аннигиляция II — 552
Анод 202 сл., 291
Аортит 584
Антидетонаторы 579
Антикоррозионные покрытия 638
Антилюизит 558
Антимонаты 465, 472, 475
Антимонид(ы) 463, 469 сл., II — 48, 67, 86, 111, 125, 206, 341
Антимонил(а) 464
соли 471, 472, 475, 477
Антимониты 464, 471
Антимоно(антимон) II — 595
Антинейтрино II — 548, 554
Антисептики 152
Антиферромагнетизм II — 339
Антрацит 575
Апатит 437, 441; II — 156
Аргентиты II — 244, 258
Аргенто(аргент) II — 595
Аргентофульминат 526
Аргентоцианат 526
Аргирия II — 257
Аргиродит 625
Аргон 41, 42, 84, см. также Инертные газы
атом, ионизация 84
— поляризация II — 300
— размеры критические 595
— сродство к электрону 120
— электронное строение 76, 89, 227
гидрат 159
гидрид II — 485
изотопы 77; II — 537
ион II — 131 сл.
критические давление и температура 44
масс-спектр II — 537
молекула, атомность 43
открытие 218
плотность 44
применение 46 сл.; II — 332
растворимость 43, 45, 161
свойства 42 сл.
хранение 47
Ареометр 61
Арсенат(ы) 465, 472
ион, радиус II — 157
Арсенгексахлорид-аннон 477
Арсенид(ы) 463, 469 сл., 487, 592, 640; II — 14, 48, 67, 86, 111, 125, 156, 206, 341, 595
Арсениты 464, 471
Арсено(арсен) II — 595
Арсенпентафторид 475
Арсентетрахлорид-катион 477
Арсентрибромид 474
Арсентриодид 474
Арсентрифторид 474
Арсентрихлорид 474 сл.
Арсин 463, 470; II — 484
физиологическое действие 463, 470
Арсоний-ион 470
Асбест 584, 595
платинированный II — 413
Ассоциаты внешнесферные II — 443
Ассоциация 131, 136
Астат 238, 285, см. также Галогены
атом, ионизация 276
— сродство к электрону 276
— электронное строение 227
валентность 285
в природе 270

Астат
гидрид 280; II — 485
изотопы 273
окислительно-восстановительный потенциал 294
открытие 273
производные 285
радиоактивность II — 573
растворимость 270
свойства 274
синтез II — 568
Атмосфера 47
Венеры 508
Земли 36, 37, 48, 76 сл., 115, 382, 494, 570, 574, 582, 613; II — 467
Солнца 118
Атмосфера (единица измерения) 34
Атмосферные осадки 144
Атом(ы) 19—22, 216 сл.
водорода 80, 83
водородоподобные II — 479
горячие II — 533
диаметры 72
значность 286, 291
ионизации II — 472
колебания в молекуле 100
масса 19, 64 сл.
меченые II — 568, 598
модели 72—77
— Бора — Зоммерфельда 81
— Косселя 74
— планетарная 72, 77 сл.
— Резерфорда 69 сл.
— Томсона 68
— электронные 76
поглощение света II — 311
потенциалы ионизации 81; II — 472
радиус 65, 96; II — 146 сл.
размеры 64 сл., 110
рассеивание электронов II — 141 сл.
самопроизвольный распад 67
строение 63 сл., 66—72, 74, 76, 226 сл.
— и атомный номер 219, 221
сфера действия 110; II — 143 сл.
электронные конфигурации 76, 89, 226 сл.
электросродство II — 479 сл.
энергия возбуждения, расчет 83
ядро, см. Атомное ядро
Атомистические представления 11, 215
Атомное(ые) ядро(а) II — 523—589
возбуждение II — 556; II — 564
деление II — 575—586
заряд 73, 218; II — 149, 546
захват нейтронов II — 563
легкие, энергия связи II — 550
масса 73; II — 546; 549
момент, магнитный II — 555
— электрический квадрупольный II — 555
осколочные II — 580 сл.
плотность II — 554 сл.
поглощение частиц II — 583
радиус II — 554
распад II — 567, 581
синтез II — 549, 586
состав и строение 73 сл.; II — 545—558
спин II — 555
стабилизация II — 564
тяжелые II — 575
Атомное(ые) ядро(а)
устойчивость II — 550 сл., 557, 575
форма II — 555
энергетические уровни II — 557
эффективное поперечное сечение II — 565
ядерные силы II — 557
Атомные
группировки II — 596 сл.
единицы II — 548
Атомный
вес 19, 24—27
— единицы 23, 66
— и изотопы II — 537
— определение по Каниццаро 25
— расчет 25
объем 65; II — 463
Аураты II — 248, 276
Аурипигмент 462
Ауриты II — 258
Ауро(аур) II — 595
Аустенит II — 329
Аутокатализ 347, 429
Аутокомплексообразование II — 198, 202
Аффинаж II — 250
Ацетальдегид 560
Ацетат(ы) 199, 381, 563, 623, 636, 639; II — 12, 47, 72, 76, 100, 122 сл., 157, 175, 203, 362, 373, 399, 436, 596
— радиус II — 157
ион, в комплексах II — 12, 100, 274
Ацетилацетонаты 561 сл.; II — 47, 66, 124, 176, 204, 210, 365 сл., 375, 399, 404
Ацетилен 48, 498, 534, 535, 538, 548, 550; II — 300
Ацетилендинитрил 554
Ацетилиды 534; II — 48, 206, 270, 399
Ацетон 561
Ацетонитрил 554
в комплексах 554, 602, 651
Ацидо (ацид) II — 414, 417, 434, 505, 517
Ашарит II — 5
Аэрозоли 611 сл., 619
Аэрофилы 246; II — 594

Баббиты 628
Баддалеит 646
Бактерии
дейтериевые II — 542
денитрифицирующие 434
клубеньковые 435
сульфатовосстанавливающие 344
Бар 24, 34
Барен II — 30 сл.
Бареновое ядро II — 31
Барий II — 112, 159, 164
азид II — 174
алкилы II — 494
амальгама II — 191
аммиакаты II — 168 сл.
атом, ионизация II — 164
— поляризации II — 300
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 112, 164
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 164
ацетат II — 175
бикарбонат II — 162
боранат(боргидрид) II — 26
боронитрид II — 169

Барий
бромид II — 174, см. также **Барий**, галиды
бромит 282
валентность II — 160
в природе 146, 567; II — 159, 165 сл.
висмутат 473
галиды, растворимость 247, 557; II — 172
— свойства II — 172
— структура молекулы II — 304
— теплоты образования II — 160
гидрид II — 160, 167 сл., 483
гидроацетилид II — 170
гидроксомагнезат II — 118
гидроксоскандат II — 74
гидроокись 302; II — 160, 170 сл., 511
— диссоциации константа 182
— растворимость II — 172
гипомарганат 306
гипонитрат 425
гипофосфит 445
дитионат 332
изотопы II — 164
иодат II — 175
ион, гидратация 210
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 150
кадматы II — 195
карбид II — 169 сл.
карбонат II — 161, 172, 178, 190, 287, 517
карбонил II — 169
комплексы II — 167, 175, 517, 518, 522
кристаллическая решетка II — 474
купрат II — 279
куприт II — 271
марганат 307
мезоперренат 309
надперекись II — 228
никелаты II — 368
ниобаты 488
нитрат II — 161, 174 сл., 518
— диссоциации константа 182
— растворимость 247, 557; II — 172, 518
нитриды II — 13, 160, 168
нитридгалиды II — 169
нитриты II — 522
нитрозила производное 424
окислительно-восстановительные потенциалы II — 167
окись II — 160, 170, 178
— кристаллическая решетка II — 132
— теплота образования II — 160, 510
окрашивание пламени II — 160
оксалат II — 172, 175
оксофторобораты II — 15
открытие II — 164
перекись 149; II — 160 сл., 171 сл.
пернитрид II — 168
перренат 309
перхлорат 264; II — 175, 202
пиросульфофосфат 458
полисульфиды II — 178
получение II — 159
ренат 307
рениогидрид 309
свойства физические II — 159, 166 сл., 474, 475
— химические II — 160, 167
Барий
селенат 362, 363
селенид II — 178
селенокарбонат 518
силициды II — 170
соединения II — 161 сл., 167 сл.
— физиологическое действие II — 172
станнит 633
субнитрид II — 168
сульфат 193, 317; II — 161, 176 сл., 516
— растворимость 190, 192 сл., 247; II — 172, 516
— теплота диссоциации II — 287
сульфид 324; II — 156, 160, 177
теллурат 353
теллурид II — 178
тетраиодомеркурат II — 198
технетат 307
тиосульфат 334; II — 178
тиоцинкат II — 205
титанат 649; II — 144
феррат II — 324
феррицианид смешанный II — 371
фосфаты II — 175
фосфиды II — 169
фторосиликат 603
фторсульфонат 336
хлорид II — 172 сл.
цианид II — 169, 178
цианоплатинит II — 396
цинкаты II — 195
Барионы II — 554
Баритовая вода II — 160
Барн II — 565
Белила
марганцовые 303
свинцовые 638, 639
титановые 644
Белковые вещества 312, 540 сл., 566, 568, 579
нефти 569
пищевых продуктов 580
серосодержание 344
содержание азота 433
Бемит II — 40
Бензол 550 сл.; II — 539
в комплексах 551 сл.
криоскопическая и эбуллиоскопическая константы 170
«неорганический» II — 29
Бентос 578
Бернлл II — 113, 114
Бернллаты II — 113, 117 сл.
Бернллиды II — 125
Бернллий II — 112—126, 185, 209
азид II — 120
аланат II — 123
алкилы II — 494
амидные производные II — 124
аммиакаты II — 124, 441
атом, поляризация II — 300
— радиус II — 147
— электронное строение 75, 89, 227; II — 114
— электросродство II — 480
атомное ядро II — 550, 565
ацетат II — 122, 123, 436
ацетилацетоиат II — 124
бораиат (боргидрид) II — 26, 123
бориды II — 125
валентность 75; II — 113

Бериллий
в природе II — 112 сл.
галиды II — 116, 119 сл., 125 сл.
гидрид II — 120
гидроокись II — 113, 118, 170, 511
диметил II — 494
диэтил II — 494
ион, гидратация 210
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 150
карбид 534; II — 125
карбоиат(ы) II — 121 сл.
комплексные соединения II — 118 сл., 124, 126, 441, 494, 505, 517
кристаллическая решетка II — 474
минералы II — 113 сл.
нитрат II — 121, 123 сл.
нитрид II — 116, 125
окислительно-восстановительные потенциалы II — 116, 167
окись II — 113, 116, 117, 170, 465, 510 сл.
— как катализатор 349
— кристаллическая решетка II — 132
оксалат II — 122
открытие II — 114
перекись II — 119
перхлорат II — 122
получение II — 113, 115
применение 501; II — 116, 253
родаиид II — 120
свойства физические II — 113, 115, 116, 474, 475
— химические II — 113 сл., 116 сл.
селенид II — 124
сплавы II — 115, 116
сульфат II — 121, 517
сульфид II — 116, 124, 156
теллурид II — 124
физиологическое действие II — 119
фосфаты II — 123
фосфид II — 125
фторид, диссоциации 182
— кристалл II — 307
— полярность связи II — 507, 508
хлорид, диссоциация в расплаве II — 173 сл.
— полимеры II — 119
цианид II — 120
циклопентадиенил II — 124
этоксид II — 118
Беркелий II — 91, 95
атом, электронное строение 227; II — 91, 95
валентность II — 92
галиды II — 106, 110
изотоп II — 95
ионы II — 149
окислительно-восстановительный потенциал II — 99
получение II — 96
радиоактивный II — 574
синтез II — 568 сл.
циклопентадиенильное производное II — 110
Беркелий(III) II — 110
Беркелий(IV) II — 106
Берклий, см. Беркелий
Бертолетова соль 47
Бета-лучи, см. β-Лучи
Бетатрон II — 564
Бета-частицы, см. β-Частицы
Бетон II — 180, 327
Бикарбонаты 199 сл., 494, 508, 629; II — 162 сл., 180 сл., 215, 239, 241, 362
Бисульфатоборная кислота и ее соли II — 12
Бисульфаты 317 сл., 337, 347, 629; II — 12; 241 сл.
Бисульфиты 313, 330; II — 241
Биурет 510
Бихроматы 366, 369, 372 сл., 378
Бланфикс II — 176
Боксит 314; II — 32, 40, 60
Бомба
атомная II — 576 сл., 582 сл.
водородная II — 586, 588 сл.
Бор(а) II — 5—32
азид II — 16
алкилы и арилы II — 493, 496
амид II — 19
арсенид II — 14
атом, радиус II — 8
— электронное строение 75, 89, 227; II — 8
— электросродство II — 480
атомное ядро, поперечное сечение захвата II — 565
— — энергия связи II — 550
ацетат II — 12
бисульфат II — 12
валентность 75; II — 6
в природе II — 5, 8, 146
галиды II—7, 14 сл., 18 сл., 157, 507, 508
гетерополикислоты II — 11, 433
гидриды II — 269, 485
гидроацетилид II — 16
гидрогалиды II — 15
диэтил II — 496
закись II — 17
изополикислоты II — 11
изотопы II — 8, 537
имид II — 19
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 8, 130 сл.
карбид II — 14
кислоты II — 17, 25
комплексы II — 12, 16, 18 сл., 28, 29, 432, 443, 505
моногалиды II — 71
окись II — 17
нитрат II — 12
нитрид II — 13, 14
окислительно-восстановительные потенциалы II — 8
окислы II — 9, 465
оксогалиды II — 15
перхлорат II — 12
получение II — 5 сл., 8
применение 501
родаиид II — 16
сверхкомплексы II — 443
свойства II — 6, 8 сл., 31 сл.
селенид II — 13
силициды II — 14
субгалиды II — 17 сл.
сульфиды II — 12 сл.
тиогалиды II — 16
фосфид II — 14
цианид II — 16
энергии и длины связей II — 31 сл.
этиленфторид II — 15

Бор (а)
ядерные реакции II — 566
Боразин II — 29
Боразол II — 29 сл.
Боразон II — 13 сл.
Боразотные гидриды II — 30
Бораны II — 7, 486
галоидные производные II — 27
получение и превращения II — 20
свойства II — 7 сл., 20, 21, 23 сл.
соли II — 24 сл.
строение II — 21 сл.
физиологическое действие II — 20 сл.
получение II — 11, 157
Боранаты (Боргидриды) II — 8, 25 сл., 68, 77, 87, 123, 148, 168, 201, 237, 300
Бораты II — 6 сл.
Бориды II — 6, 9, 49, 77, 86 сл., 111, 125, 243, 341, 384
Борнл II — 12
Борная кислота II — 5, 6, 10, 43
Борнометиловый эфир II — 10
Борный ангидрид II — 6, 9, 72, 510 сл.
Бороводороды, см. Бораны
Боровольфрамовая кислота II — 433
Бороксин II — 30
Бороксолы II — 30
Бороиитриды II — 169
Бороорганические соединения II — 496
Борсульфолы II — 30
Браунит 303
Бриллиант 500
Бром (а) 238
аналоги 270 сл.
атом, ионизация II — 304
— поляризация II — 300
— радиус 96; II — 146
— сродство к электрону 271
— электронное строение 89, 227, 276
— электросродство II — 480
— энергетические уровни 277
атомное ядро II — 581
валентность 283 сл.
в природе 146, 270, 274 сл., 567
галогеносоединения 277 сл.; II — 407, 429
изотопы 273
ион, деформируемость II — 280, 281
— ионизация II — 304
— поляризация II — 300 сл.
— протонное сродство 179
— радиус II — 131, 150, 483
комплексные соединения II — 505
кристаллосольваты 274
молекула, диссоциация 276; II — 472
— ионизация 276
— радиус II — 143
— сродство к электрону 276
— ядерное расстояние 96
окислительно-восстановительные потенциалы 294
окислы 282, 283
оксофториды 283, 284, см. также Оксогалиды
органические производные 280
открытие 273
очистка 274
получение 270, 274
применение 270
присоединение по кратной связи 552
Бром (а)
растворимость 270
свойства физические 270 сл., 274, 277
— химические 270 сл., 282, 285, 302, 312, 325, 387, 552, 553
технический 274
физиологическое действие 274 сл.
Бромазид 406
Броматы 273, 282, 295; II — 157, 174 сл., 202, 273, 431, 519
Бромиды 210, 272, 558; II — 289, 302 см. также Галиды
Бромистоводородная кислота 272
Бромистый водород
азеотропная смесь с водой 280
кристаллическая решетка II — 305
межмолекулярные силы 106
молекула, деформируемость 106
— дипольный момент II — 492
— диссоциация 280
— ионизация II — 304
— поляризация II — 300
— строение 96, 106; II — 484
получение 271
свойства физические 271 сл., 280, II — 484 сл.
— химические 272, 528; II — 486
синтез из элементов 280
Бромиты 282, 295
Бромная кислота 283
соли, см. Перброматы
Бромнитрат 285, 432
Бромноватая кислота 273, 282, 283; II — 511
Бромноватистая кислота 273, 281; II — 511
Бромоплатиниты II — 393
Бромоплатиновая кислота II — 407
Бромперхлорат 285
Бромсульфаны 328
Бромсульфоновая кислота 336
Бронза (ы) 628; II — 244, 254, 369
ванадиевая 482, 488
вольфрамовые 375 сл.
марганцовистая 300
молибденовые 376
ниобиевые 488
танталовые 488
титановая 654
Брусит II — 118
Бумага
лакмусовая 178
фильтровальная 131
Бура II — 5, 7, 8, 11
Бутан 536, 541, 568, 613
Буферные растворы 187, 339
Бэр II — 532

Валентная связь, см. Связь химическая
Валентность 26; II — 466
и значность атомов 291
и степень окисления 291
координационная 410
обозначение II — 598
определение по формуле 30
отрицательная 88
переменная 26; II — 466
по водороду II — 482
по кислороду II — 509 сл.
положительная 88

Валентность
спиновая теория 228 сл.
характеристичная 235
Валентные силы 91, см. также Силы взаимодействия
Ванадаты 350, 480, 483, 484, 488; II — 275, 433
Ванадиевая кислота 480, 483, 484; II — 511
Ванадиевый ангидрид 351, 480, 483, II — 287, 510, 512
Ванадий 382, 478
алкилы II — 500
аналоги 382, 478—491
арсенид 487
атом, ионизация 481
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227, 234, 481
— электросродство II — 480
бориды II — 9
валентиость 479 сл.
в природе 479, 481
галиды 488 сл., 491; II — 311, 428, 451
гидрид 482
гидрокарбонил 517
гидроокисн 488 сл.
добыча 482
закись 490
изополикислота 488
изотопы 481
ионы, гидратация II — 451
— парамагнетизм II — 337
— полярнзация II — 301
— раднус II — 131, 148, 450
— энергия присоед. электрона II—316
как катализаторы 341, 351, 482
карбид 534
карбонил 517; II — 430, 444
комплексные соединения 483, 485, 487 сл., 517, 521 сл., 551 сл., 556; II — 429 сл., 449, 505, 509, 517
кристаллическая решетка II — 474
нитриды 396, 487, 490
нитрилхлорид 487
нитротрихлорид 396
окислительно-восстаиовительные потенциалы 483
окислы 351, 480, 487, 489, 490, 597; II — 155, 514
оксогалиды 486 сл.
оксонитрид 396, 487
оксосульфат 484
открытие 481
перекисные соединения 485
поглощение водорода 479, 481 сл.
получение 479, 481; II — 33
применение 341, 351, 479, 482, 597
радиоактивность II — 551
свойства физические 479, 481; II — 474, 475
— химические 479 сл.
силициды 588
спектр 74
сплавы 482
сульфаты 490, 491; II — 516, 517
сульфиды 484, 490, 491
физиологическое действие 481
фосфиды 487, 490
цианиды 521 сл.; II — 509
циклопентадиеновые производные 552
Ванадий(II) 480, 490 сл.; II — 505, 514, 516
Ванадий (III) 489 сл.; II — 514
Ванадий(IV) 480, 487 сл., 521; II — 428
Ванадий(V) 351, 480, 485 сл.
Ванадил 488; II — 429 сл.
Ванадиты 488 сл.
Ватт 208
Вентиляция искусственная 577
Веселящий газ 418
Вещество(а) 58—62
абсолютно чистые 59
агрегатные состояния 42, 53; II — 158, 464
аллотропия 50; II — 153, 464, 470
аморфные II — 126, 133
белковые, см. Белковые вещества
бесцветные II — 311
взрывчатые 428, 432, 565
газообразные II — 464, 471
давление пара 42
диамагнитные II — 335
диссоциация II — 286
жидкие II — 464
запах II — 144
изоаморфные II — 154
изоморфные II — 133, 154
изоструктурные II — 516, 518 сл.
иодирующие 279
кристаллические II — 126, 195, 285
магнитные свойства II — 335, 336, 472 сл.
малодиссоциированные 189
малорастворимые 189
модификации II — 57
номенклатура II — 590—599
окраска II — 310 сл.
очистка 60
парамагнитные II — 335
полимеризация II — 471
полиморфные II — 132, 153, 313
простое 19, II — 145, 153, 464, 470 сл., 477, 512 сл., 594
растворенное 154
рациональные названия II — 590
сжимаемость II — 156 сл.
систематические названия II — 590, 594 сл.
сложное 19
стеклообразное 597
строение 19, 63—114, 212
твердые II — 464
температура сгорания II — 512 сл.
теплота атомизации II — 477
условные названия II — 590
ферромагнитные II — 338 сл.
чистые 58 сл., 62
Взвеси 153 сл., 612 сл.
Виллемит II — 203
Винная кислота 564
Виный спирт 348 сл.
Вискоза 518
Виталисты 543
Витерит II — 159
Висмут 382, 462, 466
алкилы II — 493, 499
атом, ионизация 466
— радиус II — 147
— электронное строение 227, 234, 466
— электросродство II — 480
атомное ядро II — 565, 581

Висмут
«взрывчатый» 468
восстановительные свойства 465
в природе 462
галиды 466, 474, 478
гидриды 471; II — 485
гидроокись 464, 473, 475; II — 511
гипоборат II — 24
диаграмма состояния 468
— плавкости II — 54
интерметаллиды II — 487 сл.
ионы, поляризация II — 301
— радиус II — 131, 148
комплексные соединения 466, 472, 474 сл.; II — 102, 505, 517, 521 сл.
кристаллическая структура 467
магнитная восприимчивость II — 336
модификации 467
нитрат 464, 472; II — 521
нитриды 478; II — 522
окислительно-восстановительные потенциалы 465, 469
окислы 464, 471, 472; II — 289
оксогалиды 475
получение 462; II — 251
применение 469; II — 102
свойства физические 462 сл., 467 сл.; II — 474, 475
— химические 452, 463, 469, 475, 478
селениды 473
система Bi—Cd II — 54
сплавы 469
сульфат 469, 472; II — 516, 517
сульфиды 465, 473
теллуриды 473
тиогалиды 478
физиологическое действие 463, 469
цветность соединений II — 289
Висмут(III) 464 сл., 469, 471, 472, 474 сл.
Висмут(V) 465, 466, 475, 476
Висмутаты 465, 473
Висмутиды 463, 469 сл.; II — 86, 111, 125
Висмутил 464, 472, 475
Висмутин 463, 470
Висмутистый водород 463, 470
Висмутовый блеск 462
Вкусовые ощущения II — 261 сл.
Вода(ы) 131—147
агрегатные состояния 134
амфотерность 174
ассоциация 131, 141; II — 485
баритовая II — 160
в природе 143—147
вязкость 137
гигроскопическая 266
гидратная 155
давление внутреннее 139
— пара 132
действие металлов 115
— радиоактивного излучения II — 531
диаграмма состояния 133 сл., 142 сл.
диссоциация 126, 176, 178
дистиллированная 131, 135
диэлектрическая проницаемость 161
дождевая 145
жавелевая 260
жесткость II — 163, II — 180
жидкая 141
ионное произведение 177, 186
как катализатор 346
— растворитель 346
Вода(ы)
комплексные соединения (Аквокомплексы) II — 389, 395, 402, 439 сл., 491 сл., 505
коистаита криоскопическая 170
— эбулиоскопическая 170
конституционная 595
кристаллизационная 155, 407; II — 442
критические давление и температура 137
межмолекулярные силы 106
метастабильное состояние 139 сл.
минеральные искусственные 508
молекула, деформируемость 106; II — 281
— дипольный момент II — 492
— диссоциация 93
— ионизация 136, II — 304
— ориентация 210
— периоды полуобмена II — 544
— поляризационные взаимодействия II — 304
— поляризация II — 300
— полярность 106, 131, 135, II — 486
— протонное сродство 179
— сродство к электрону 136
— строение 106, 131, 135, 545
— энергия разрыва связей 93
— ядерные расстояния 131; II — 486
морская 143, 147, 274; II — 181
— состав 145 сл., 270, 274, 300
мягкая II — 180 сл.
обеззараживание II — 257
образование 116, 122 сл., 125
озер 146, 270
озонирование 135
океанская 139, 143, 144, 146, 166, 241, 300
опреснение 147
очистка 131, 147; II — 163, 257, 370
перегнанная 135
перегретая 138
переохлаждениая 139
плотность 132, 136 сл., 141
подпочвенные 143
поверхностное натяжение 137
показатель преломления 137
пресная 143, 147
природная 131, 492; II — 180 сл.
промышленное использование 147
пропускание лучей II — 173
— нейтронов II — 562
радиолиз II — 531
разложение 115, 117 сл., 123, 187
растворение, газов 161, 225
реакции с алюминием 119
— с галидами 239; II — 504 сл.
— с гидридами II — 486
— с окислами II — 511
— с халькогенами 357
— с щелочными металлами II — 212
речная 135, 145, 154, 241
сверхтяжелая II — 573
свойства физические 132, 352 сл.
— химические 134, 293
сжимаемость 139
серебряная II — 185; II — 257
сероводородная 313
скорость распространения звука 137
содержание водорода 115, 131
— кислорода 131

Вода(ы)
спектр ЯМР II — 555
сточные 262
температура кипении 132, 141
— плавления II — 485
теплоемкость 132, 137
теплопроводность 137
теплота, испарения 139
— образования 191; II — 484
тройная точка 134, 141
тяжелая II — 539, 542 сл., 584
формула Дальтона 20
хлориая 250; II — 245
цеолитная 595
электролиз II — 539
электропроводность 137, 247
Водород(а) 115—122, 235, 237, 238
аллотропия II — 470
атом, ионизация 80; II — 587
— модели 75, 78 сл.
— поляризация II — 300
— радиус 96
— расчет энергии 83
— рекомбинация 121
— спектр 83, 228
— электронное строение 77 сл., 89, 116, 227
— энергетические уровни 80
— энергетическое состояние 83
атомариый 117 сл., 120 сл.
атомное ядро II — 545, 550
бромистый, см. Бромистый водород
висмутистый 463, 470
в комплексах II — 389, 395, 402, 491 сл., 505
«в момент выделения» 117
воспламеняемость 532
в природе 115, 118, 131, 146, 567; II — 464
двусернистый 518; II — 205
диссоциация 117, 119, 121
диффузия 115
жидкий 117, 119, 122; II — 543
изотопы 118; II — 538, 542
иодистый, см. Иодистый водород
ион(ы), биологическое значение 200
— гидратация 178 сл., 210
— как комплексообр. II — 436 сл.
— контраполяризация II — 287 сл.
— концентрация (pH) 183 сл., 186, 197
— молекулярный 119
— отрицательный 116
— подвижность 210
— поляризующее действие II—282, 300
— радиус II — 131, 483, 487
— содержание в крови 200
— сольватация 558
ионизация 116, 118 сл.
как восстаиовитель 116 сл., 512
критические параметры 119
металлический II — 471
многосернистый 325
молекула, критический размер 595
— поляризация II — 294
— расчет энергии 91
— распределение скоростей 120
— расчет энергии 91
— строение 96, 116, 119
— электроииая плотность 91 сл.
— энергия связи 90
молекуляриые орбиты 232
Водород(а)
мышьяковистый 463, 470
надперекись 152, II — 228
осушка и очистка 118, 338; II — 383
открытие 118
перекись см. Перекись водорода
перенапряжение 209
поглощение металлами 115, 119, 268, 296, 301, 308, 371, 479, 481 сл., 647; II — 73, 87, 97 сл., 342, 382 сл., 484
получение 115, 117 сл., 120 сл., 588; II — 345
потребление 117
применение 117, 121
радиус межмолек. контакта II — 143
растворимость 115, 161
роданистый 526 сл.
рубеановый 529
свободный 115
свойства физические 115, 119, 141, 270; II — 539
— химические 115 сл., 123, 125, 130, 236, 250, 257, 271, 312, 347, 352, 382, 421, 443, 497, 523, 536
спектр излучения 78, 79
сродство к электрону 116, 120
сурьмянистый 463, 470; II — 484 сл.
твердый 119
температура кипения 141
фтористый, см. Фтористый водород
хлористый, см. Хлористый водород
хранение 117, 122
циаиистый 496, 519 сл.
электродный потенциал 206
электросродство 94; II — 479
Водородная связь 136
гидридов II — 490
гидроксильная II — 490
мостиковая II — 21
несимметричная II — 490 сл.
симметричиая II — 490 сл.
Водородные соединения II — 282, 482—501
Водородный
показатель 178, 186 сл., 199, 200, 580
электрод 206 сл.
Водяной пар 34, 132, 135, 138, 163, 581, 593; II — 6
Воздух 34—40
влажность 132, 138
«гелийный» 46
жидкий 35, 39 сл., 383
запыленность 36
ионизация II — 525
искусственный 46
кондиционированный 36
молекулярный вес 35
озонированный 54
разделение 40
сжатый 40
«сжигание» 426 сл., 435
состав 34, 38, 382, 427, 571, 577
Возгонка 134, 141
Волновая
и корпускулярная цирода явлений 86
механика 85
Волновое число 81, 84, 101
Волны
длины 41, 72 сл., 81 сл.
звуковые 137, 589 сл., 615
сейсмические II — 588

Вольт 208
Вольфрам 311
алкильные производные II — 500
атом, кристаллическая решетка II — 474
— работа выхода электрона 370
— радиус II — 147
— сродство к электрону 368
— электронное строение 227, 368
бериллид II — 125
борид II — 9
валентность 365
в природе 364
галиды 370, 372, 374 сл., 377 сл.
гидрид 371
добыча 369
изополисолн 372
изотопы 368
ион, радиус II — 148
нонизация 368
карбиды 498, 534; II — 333
карбонилы 515; II — 444
комплексы 372, 374, 376, 377, 380, 454, 515, 522, 528, 551, 554, 556, 558; II — 444, 505, 509
нитрозилпронзводные 424
окислы 365 сл., 369, 372, 376, 377; II — 510
оксогалиды 374 сл.
оксосульфаты 374
открытие 368
пассивирование 371
перекисные соединения 373
поглощение водорода 371
получение 365, 369
применение 370; II — 331
роданиды 528
свойства механические 365
— физические 365, 369; II — 474, 475
— химические 365 сл., 369 сл.
— электрохимические 371
силициды 588
сплавы 369; II — 333
сульфиды 375, 378
сульфохлорид 375
фосфиды 444
цианиды 522; II — 509
Вольфрам(II) 370, 381
Вольфрам(III) 379 сл.
Вольфрам (IV) 377, 378
Вольфрам(V) 376
Вольфрам(VI) 365 сл., 369, 372 сл.; II — 430, 508, 510
Вольфраматы 366, 369, 372, 375; II — 309, 433
Вольфрамиты 364, 369; II — 73
Вольфрамовая кислота и ее соли 366 сл., 372; II — 511
Вольфрамовый порошок II — 143
Вольфрамосиликат II — 433
Восстановитель 286 сл., 291, 293
Восстановление 286
Вулканизация каучука 327
Выветривание 570, 585; II — 41; II — 53
Выпрямители 627; II — 189, 258
Высаливание 616 сл.

Гадолиний II — 78
атом, кристаллическая решетка II — 474
— радиус II — 147
Гадолиний
атом, электронное строение 227; II — 78
атомное ядро II — 565
бориды II — 86 сл.
галиды II — 83, 85
гидроокись II — 83
изотопы II — 80
ион, эффективный радиус II — 149
карбонат II — 85
комплексы II — 521
молибдат II — 85
нитраты II — 521
нитрид II — 86
окись II — 82
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
радиоактивность II — 551
свойства II — 81
силицид II — 86
сульфат II — 84
циклопентадиенил II — 87
Гадолиний(III) II — 82, 83, 85
Газ(ы)
адсорбция 268
водяной 512 сл.
«воздушный» 512 сл.
вулканические 312
генераторный 512 сл.
гидраты 158 сл.
давление и объем 126
— парциальное 34
движение молекул 63 сл., 120
доменные II — 327
«замораживание» атомов 388
идеальные 131
инертные, см. Инертные газы
кинетическая теория 63 сл.
коксовый 394, 576
нефтяной 578 сл.
объем грамм-молекулы 23
осушка и очистка 316, 439, 612, 618 сл.
плотность 22, 58
природный 498, 532
растворение смесей 162
растворимость 157, 161 сл.
растворы, пересыщение 164
реальные 104
светильный 498, 576
сжатые 163
сжижение 38, 39
смешанный 513
углекислый, см. Углерода двуокись
электронный 108, 111
Газогенераторы 512
Галенит 620
Галид(ы) 241, 243 сл., 251, 255 сл., 272, 277 сл., 283 сл.; II — 285 сл., 501—509, 595
актинидов II — 106, 110 сл.
актиния II — 75
алюминия II — 34, 44 сл.
аммония 444
бериллия II — 116, 119 сл., 125 сл.
бора II — 7, 14 сл., 18 сл., 157
ванадия и аналогов 490 сл.; II — 311, 428, 451
галлия и аналогов II — 63 сл., 290, 311 сл.
германия и аналогов 622 сл., 633 сл.; II — 54

Галид(ы)
гидролиз II — 504 сл.
дейтерия II — 542
железа и аналогов 182; II — 323, 357 сл., 369 сл., 413, 451
ионы, деформируемость II — 280
комплексообразование II — 505
— с органическими лигандами 601, 654; II — 50, 68
кремния 94, 585 сл.; 600 сл.; II — 465
лантанидов II — 72 сл., 83 сл., 90
магния II — 116, 119 сл.
марганца и аналогов 296, 297, 302 сл.; II — 45
меди и аналогов 391, 409, 413; II — 45, 156, 246 сл., 255 сл., 262 сл., 271 сл., 276 сл., 302, 305 сл., 312, 417, 419, 493 сл.
мышьяка и аналогов 466, 474 сл., 478
платиновых металлов II — 390 сл., 400 сл., 409 сл., 430, 517
полярность связей II — 507
растворимость 247, 557; II — 172
свойства II — 503 сл., 508 сл.
связь химическая II — 502
селена и аналогов 359 сл.
серы 94, 313, 326 сл., 335, 359, 478, 653; II — 430
скандия и аналогов II — 72, 74 сл.
теплоты образования II — 506 сл.
титана и аналогов 645, 652 сл.
углерода 529 сл.
устойчивость II — 501
фосфора 440, 454 сл.
хрома и аналогов 370, 372, 374 сл., 377 сл.; II — 428, 430
цветность II — 289
циана 523
цинка и аналогов II — 183, 184, 186 сл.
щелочноземельных металлов II — 160 сл., 172 сл., 304
щелочных металлов 185, 304 сл., 377, 391, 561; II — 152, 157, 212, 214, 230 сл., 241, 248, 276, 300, 303 сл., 306 сл., 393, 429
Галлаты II — 67 сл.
Галлаты II — 59, 63
Галлий II — 5, 59 сл.
азид II — 68
аланат II — 68
алкилы II — 493, 496 сл.
аммиакаты II — 64
аналоги II — 59—71
антимонид II — 67
арсенид II — 67, 156
ассимиляция II — 61
атом, радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 60
— электросродство II — 480
ацетилацетонат II — 66
валентность II — 59 сл., 63
в природе II — 59 сл.
галиды II — 63 сл., 68 сл., 71
гидриды II — 68, 269
гидрогалиды II — 68
гидроокись II — 59 сл., 63, 511
изотопы II — 60
ион, поляризация II — 301
— размер II — 130 сл.
— эффективный радиус II — 149
Галлий
комплексы II — 64 сл., 505, 517, 520
нитрат II — 66
нитрид II — 67
окислительно-восстановительный потенциал II — 62
окислы II — 59, 63, 69, 72, 510, 512
оксогалиды II — 65
открытие 215; II — 60
перхлорат II — 66
получение II — 59 сл.
применение II — 61
роданид II — 66
свойства, физические II — 59, 61 474 сл.
— химические II — 59 сл., 62
селениды II — 66, 68
сульфат II — 65 сл., 517, 520
сульфиды II — 66, 68 сл.
теллуриды II — 66, 68
тногалиды II — 66
триметиламина производные II — 68
триметилфосфина пронзводные II — 68
фосфат II — 66
фосфид II — 67
Галлий(I) II — 69, 71
Галлий(II) II — 66, 68 сл.
Галлий(III) II — 59 сл., 63 сл., 68 сл., 71, 511, 517, 520
Галлит II — 60
Гало(гал) II — 595
Галоаураты II — 248, 276 сл., 419, 429
Галогеназиды 405 сл.
Галогенаигидриды 315
Галогениды, см. Галиды
Галогеноводороды 240, 247, 250, 251, 257 сл., 271, 280 сл.; II — 486
молекулы, дипольные моменты II — 492
— диссоциация 280
— ионизация II — 304
— строение 96, 106
получение 271
растворимость 280
Галогенсульфаны 328
Галогенцианы 523
Галогены 238 сл., 277 сл.; II — 594
активность 271, 276
атомы, ионизация II — 304
— сродство к электрону 271; II — 506
— электронное строение 227, 238
— энергетические уровни 277
галиды 277 сл.
гидролиз 281
ионы, гидратация 210 сл.
— деформируемость II — 506
— диссоциация II — 472
— ионизация II — 304
— как комплексообразователи II — 264
— устойчивость 281
кислородные соединения 272 сл., 282
молекула, диссоциация 276; II — 472
— строение 96, 276
окислительно-восстановительные потенциалы 294
применение 270; II — 570
присоединение по двойной связи 552
электросродство II — 480
Галондиды, см. Галиды

Галоиды, см. Галогены
Галородаииды 529
Галохроматы 375
Галоциаиаты 526
Гальваиические пары 201 сл., 205; II — 343
Гальваиический элемеит 201, 206 сл.
водородио-кислородиый II — 207
медноокисиый II — 270
иормальный II — 209
окисио-ртутиый II — 194
сухой 394
Гамма-лучи, см. γ-Лучи
Гаиий 481
Гаусманит 305; II — 41
Гафиаты 644 сл., 649 сл.
Гафний 492
алкоголят 651
атом, иоиизацня 646
— радиус II — 147
— электроииое строеиие 227, 645 сл.
бораиат (боргидрид) II — 26
боргидрид (бороиат) II — 26
борид II — 9
валеитиость 644
в природе 643, 646
галиды 645, 652 сл.
гидроокись 644, 649 сл.; II — 511
добыча 648
изотопы 645
иодат 651
иои, размер II — 130 сл.
карбид 649
карбоиил 656
комплексы 645, 650 сл.; II — 505
кристаллическая решетка II — 474
иитрат 651
иитрид 649
окислительно-восстаиовительиый потеициал 648
окись 644 сл., 648; II — 510
оксалаты 651
оксогалиды 653
открытие 221, 645
перекисиые соединеиия 650 сл.
поглощеиие водорода 647
получеиие 643, 646, 656
примеиеиие 648
радиоактивность II — 551
свойства физические 643, 646; II — 474 сл.
— химические 643 сл.
селеииды 648, 655
силициды 649
сульфаты 650 сл.
сульфиды 648, 655
теллурид 655
фнзиологическое действие 646
фосфат 651 сл.
фосфиды 649
Гафиий(II) 655
Гафиий(III) 655 сл.
Гафиий(IV) 645, 650 сл.
Гафнил 645, 651
Гексаборан II — 25
Гексагидроксоаитимоиаты 472; II — 231
Гексагидроксосурьмяиая кислота 465
Гексаконтан 536
Гексаметафосфаты 450 сл.; II — 180
Гексаметилбензол 552
Гексан 536
Гексаоксибензол II — 226
Гексафосфаты 457
Гексафторалюмииневая кислота II — 44
Гексафторометасиликат 408
Гексафторфосфориая кислота 457
Гексахлоростаииат-иои II — 149
Гексациан 522 сл.
Гексацианохромит 497
Гектан 536
Гелий 42, 219, см. также Инертные газы
аллотропия II — 471
атом 87
— иоиизация 84
— поляризация II — 300
— сродство к электроиу 120
— электронное строение 84, 89 227
атомное ядро II — 524, 549 сл., II — 565, 586 сл.
атомные модели 75
в природе 118, II — 525
гидрид II — 485
диаграмма состояиия II — 471
жидкий 44; II — 340
изотопы II — 540 сл., 569
ионы 420, II — 131 сл.
открытие 41
получеиие 46
примеиеиие 46
растворимость 161
свойства 42 сл.
твердый 44
хранеиие 46
Гелион II — 524, 548
Гель 611, 617 сл., 631
Гематит II — 318
Гемоглобии 577; II — 435 сл.
Гексаи 536
Генераторы
магнитогидродииамические II — 224
оптический квантовый II — 38 сл.
Геохимия 47
Гептаи 536
Гептасульфуримид 397 сл.
Германиаты 622
Германиевые кислоты 631; II — 511 сл.
Германий 492
алкильные производные II — 497 сл.
аиалогн 492, 620—643
атом, иоиизация 625
— радиус 96; II — 147
— электроииое строеиие 89, 227, 624 сл.
— электросродство II — 480
ацетат 623, 636
валеитиость 621
в природе 620, 625
галиды 622 сл., 633 сл.; II — 508
гетерополикислоты 631
гидроокись 621 сл., 629, 631, 632
гидриды 624, 641 сл.; II — 484 сл.
добыча 628
изотопы 624
имиды 397, 640
иои(ы), поляризация II — 301
— радиус II — 130 сл., 148 сл.
комплексы 631 сл., 635, 637 сл., 641, 642; II — 505
кристаллическая решетка II — 156
моиокристалл 628
иитриды 640

Германий
окислительно-восстановительные потенциалы 630
окислы 621, 625, 630, 631, 645; II — 510, 512
оксогалиды 634
открытие 215, 624
очистка 627 сл.
перекисные соединения 633
получение 620
применение 627
родаиид 635
свойства физические 620, 625 сл.; II — 474 сл.
— химические 620 сл., 629
селенид 639
система Ge—Mg II — 55
субхлорид 637
сульфат 623, 635
сульфид 623 сл., 639
теллурид 639
фосфиды 640
цианат 635
цианид 635
электронная проводимость 113
Германий(II) 623 сл., 631, 632, 637 сл.
Германий(IV) 621 сл., 629, 630, 633 сл., 639, 645; II — 484 сл., 508
Германил 642; II — 26
Германиты 622, 625, 633
Германосиланы 642
Германофтористоводородная кислота и ее соли 635
Германохлористоводородная кислота и ее соли 635
Германохлороформ 641
Германы 624, 641
Гермил 641 сл.
Гетерополикислоты 452, 593, 603, 631, 650; II — 432 сл.
соли 650; II — 11, 433, 434
Гибридизация
орбиталей 545; II — 453
связей 544
Гигрометр II — 358
Гидразидодифосфорная кислота и ее соли 460
Гидразин 387, 403 сл.
в комплексах II — 124, 402
Гидразинид 404
Гидразиний-ион 404
Гидразинсульфоновые кислоты и их соли 404
Гидраргиллит II — 40
Гидрат(ы) 55, 134, 155; II — 596
газов 158 сл.
окислов II — 509—516
Гидратация 169, 205, 210
Гидрид(ы) 115, 159, 280, 371, 482, 604 сл., 624, 641 сл.; II — 30, 73, 77, 87, 120, 160, 167 сл., 201, 213, 236 сл.
двойные II — 269
двухатомные II — 492
закон смещения II — 490
летучие II — 483 сл., 492
металлообразные II — 483 сл.
переходные II — 483 сл.
полимерные II — 483 сл.
солеобразные II — 483, 487, 493
Гидро(гидр) II — 595
Гидроазотистая кислота и ее соли 426; II — 268
Гидроазотная кислота 426
Гидроацетилиды II — 16, 170
Гидроборацит II — 11
Гидрогалиды 248; II — 15, 174
Гидрогель 611
Гидрогенит 588
Гидрозоли 607
Гидроль 136
Гидрокарбонат(ы) 199 сл.; II — 157
Гидрокарбонилы 516 сл., 642; II — 351 сл.
Гидроксид 55; II — 596
Гидроксил 31, 55, 135, 539; II — 302
гидратация 179, 210
деформируемость II — 281
ионизация 135
концентрация 183 сл., 186
подвижность 210
поляризация II — 300
протонное сродство 179
радиусы II — 148, 157
спектр ЯМР II — 555
сродство к электрону 135
Гидроксиламин 386, 402 сл.; II — 19
Гидроксиламиносульфоновые кислоты и их соли 403, 426
Гидроксильная группа, см. Гидроксил
Гидроксильный показатель 186
Гидроксо 55; II — 596
Гидроксоапатит 441
Гидроксомагнезаты II — 118
Гидроксоний-ион, см. Оксоний-ион
Гидроксонитриды 399
Гидроксоскандаты II — 74
Гидроксофтороборная кислота и ее соли II — 15
Гидролиз(а) 195—200
и поляризация II — 313 сл.
константа 199
солей 197 сл.; II — 291 сл., 313
степень 196, 197, 199
Гидрометаллургия II — 252
Гидромодуль цемента II — 179
Гидроналий II — 37
Гидроний-ион 178
Гидроокиси 55; II — 293 сл., 314, 509—516
амфотерные 194 сл.; II — 315
многовалентных элементов II — 514 сл.
получение 193 сл., II — 293, 511
химические свойства 193 сл.; II — 292 сл., 302, 511 сл.
цветность II — 289
Гидроперекиси II — 227 сл.
Гидросернистая кислота 332
Гидросульфид(ы) 313; II — 177, 242, 363
гидратация 210
поляризация II — 300
протонное сродство 179
радиусы II — 148, 157
Гидросульфиты 332
Гидросфера 47; II — 467
Гидрофильность 614
Гидрофобизация 614
Гидрофобность 614
Гидрофториды 240, 247
Гидрохлориды 250
Гипероны II — 554
Гипобораты II — 24

Гипобромиты 282, 295
Гипоманганаты 306
Гипоиитраты 425
Гипонитриты 425
Гипоренаты 306
Гипосульфиты 315, 334
Гипотеза
Авогадро 20
водородиая II — 546
ионизации 168 сл.
Гипоферриты II — 357
Гипофосфаты 445, 447
Гипофосфиты 438, 445
Гипофториды 242
Гипохлориты 251, 254, 260
Гипохроматы 376 сл.
Гипс 312; II — 156, 159, 161, 164
гидравлический II — 176
жженый II — 176
Глазурь II — 43
Глауберова соль II — 216
Глет 631
Гликокол 566
Глина(ы) 115, 585; II — 32, 41 сл.
Глинозем II — 32, 35
Глицерин 558, 565
Глицин 566
Глутамииовая кислота 567
Глюкоза 292
Гольмий II — 78, см. также Лантаииды
атом, радиус II — 147
— электроиное строение 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
валентность II — 82, 83
галиды II — 83
гидроокись II — 83
ион, эффектнвиый радиус II — 149
иитрид II — 86
окись II — 82
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
свойства II — 81
сульфат II — 84
Гомологи 536 сл.
Гомологический ряд 536 сл.
Гончарное производство II — 42 сл.
Гопкалит 511
Горение 17, 48, 532 сл.
«Горное солице» II — 189
Горные породы 594
Горный хрусталь 589
Горькая соль II — 121
Грамм-атом 23
Грамм-молекула 23
газа, объем 23
Грамм-эквивалент 23
Грамм-эквивалентный вес 175, 181
Гранит 594
Граиула 610
Графит 493, 499, 501 сл.; II — 336, 370
месторождения 505
применение 505; II — 13, 578
соединении 502 сл.
ферромагиитный II — 370
Графитизация 506
Графитовые
кислоты 503
тигли 505
Гремучая
кислота 526
ртуть 526
Гремучее золото II — 278
Глинокит II — 182
Группа(ы) периодической системы, см. Периодическая система элементов, группы
Гуанидин 525
Гуммиарабик 614

Давление 64, 167
атмосферное 34 сл.
единицы 24, 34
жидкости, внутреннее 139
нормальное 44
осмотическое 165 сл.
пара 42
— раствора 165
парциальное 34
Дальтон 66
Датолит II — 12
Двигатель
ионный II — 224
магнитно-тепловой II — 339
Двуметакремиевая кислота 593
Двуметасиликаты 592
Двуокиси 54
Двуокись углерода, см. Углерод(а) двуокись
Двухромовая кислота и ее соли 366, 372; II — 433
Дебаеграмма II — 139
Дегазация 157
Дегидратация 348
Дегидрогенизация 348
Дезактивация 348
Дейтерий 118; II — 538 сл., 542 сл.
атомное ядро II — 565
получение II — 543, 563
Дейтероаммиак II — 539
Дейтеробензол II — 539
Дейтерогалиды II — 539, 542
Дейтрон (Дейтои) II — 548, 561 сл.
Декаборан II — 21, 25
Декан 536
Дельта-лучи II — 533
Дентатность II — 414
атома-комплексообразователя 410
лиганда II — 425
Депозиция 141
Десорбция 269
Дефект(ы)
массы II — 550
кристаллов II — 136
Децибел 590
Джоуль 25
Диаграмма(ы) состояния 134; II — 54, 57
состав — давление II — 52 сл.
состав — свойство II — 52 сл., 57 сл.
состав — температура пл. II — 54 сл.
Диазирии 525
Диазодифосфорная кислота и ее соли 460
Диазометан 525
Диализ 613
Диализатор 613
Диамагнетизм II — 335 сл.
Диаспор II — 40
Диатомит 594
Диацетилен 534 сл.
Дибензолхром 551 сл.
Диборан II — 8, 20 сл., 142, 167 сл., 303 сл.
получение II — 20, 26
производные II — 27 сл.

Дибромофосфориая кислота 457
Дивиниил 550
Дигафиил
Дигидропиридии в комплексах II — 51
Дигликм 517, 560; II — 26
Диимиды 398, 406
Дикарбамид 510
Дилатометрия II — 57
Димеризацня 422
Диметилламии 555
Диметилглиоксимат II — 356
Диметилнитрозамид 423
Диметиловый эфир 559
Диметилселеиид II — 500
Диметилсульфид 560; II — 500
Диметилсульфоксид и его производиые 561; II — 66, 399
Диметилсульфои 561
Диметилтеллурид II — 500
Диметилформамид 563
Динамит 558, 565
Динас 591
Диинтрозоний-ион 424 сл.
Диинтрометаи 565
Диоксан 559 сл.
Диоксигеиила фтороборат II — 19
Диполь 95, 102, 169 сл.
возиикиовеиие 102
времениый 103
индуцированиый 102 сл.
постояиный 102 сл.
результатирующнй 102
Дипольный момеит 96; II — 300
Дисилан 603 сл.
Дисилоксан 604 сл.
Дислокации II — 136
Дисперсиоиные силы II — 305
Дисперсиая система 607, 611
Дисперсиость, степень 608, 613
Диспрозий II — 78, см. также Лантаниды
атом, радиус II — 147
— электроииое строеиие 227
бориды II — 86
галиды II — 83
гидроокись II — 83
изотопы II — 80
иодат II — 85
иои, эффектнвиый радиус II — 149
карбоиат II — 85
комплексы II — 89
иитрид II — 86
окись II — 82
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
силицид II — 86
сульфид II — 86
свойства II — 81
циклопеитадиенильные производные II — 87
Диспрозий(III) II — 83, 86
Диспрозий(IV) II — 89
Диссоциация(ии)
влияиие давления 183
кислот 172, 175 сл., 187
комплексиых соединиений 409, 412; II — 461
константа 176, 182, 183, 185, 186; II — 461
оснований 172, 175
соединений типа ROH 172, 173
Диссоциацня(нн)
солей 171, 175, 182 сл.
степеиь 174
термическая 126; II — 286, 308
электролитическая, см. электролитическая диссоциация электролитов 181 сл., 192
Дистилляция 147
Дисульфаи 325
Дисульфурилазид 406
Дитиокарбаматы 519
Дитионадфосфориая кислота и ее соли 458
Дитиоиаты 332
Дитноиистая кислота 332
Дитиоииты 332
Дитиоиовая кислота 332
Дитиоугольиая кислота 518
Диуранаты II — 100
Дифосфнн 444 сл.
Диферроионакарбоиил II — 347 сл.
Дифракция
нейтронов II — 566
рентгеиовскик лучей 85
электроиов 85
Дифтордиазии 405 сл.
Дифтордназирин 524
Дифторкарбен 547
Дифторофосфориая кислота 457
аигндрид 456
Дифторселеиистая кислота 361
Диффузня
изотопов II — 541
и раствореиие 160
Дихлоркарбен 547
Дихлорофосфориая кислота 456 сл.
Дициаидиамид 524 сл.
Дицианимид 525
Дициркоиил 651
Диэлектрнческая проницаемость
и растворимость 171
кристаллов II — 302
растворителей 161
Диэтиловый эфир 559, 653
диэтиленгликоля 560
Додецилбензолсульфонаты 566
Дождеваиие искусствеииое 577
Дождь 132, 144
Доломит II — 112, 122, 181, 330
Домениый
металл II — 330
процесс II — 319
цех, схема II — 327
Домены II — 339
Домна II — 319
Доиор 410 сл.
Древесина, химический состав и теплотвориая способиость 392, 575
Дубление кож II — 47
Дуралюмин II — 32
Дымы 611
«Дырки» 113
Дыхаиие 48, 571, 577

Европий II — 78, см. также Лаитаниды
атом, радиус II — 147 сл.,
— электроииое строеиие 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
галиды II — 83, 90
гидриды II — 87

Европий
гидроокись II — 83
изотопы II — 80
ионы, эффективный радиус II — 149
комплексы II — 91
нитрид II — 86
окислы II — 82, 90 сл.
парамагнетизм II — 338
свойства II — 81
селенид II — 90
силицид II — 86
сульфат II — 90
сульфид II — 90 сл.
теллурид II — 90
циклопентадиенил II — 91
Европий(II) II — 90 сл.
Европий(III) II — 82 сл.
Единицы измерения
атомных весов 66
времени, ядерная II — 557
давления 24, 34
дипольного момента 96
длины, ядерная II — 557
заряда 82
излучений II — 532 сл.
мощности тока 208
радиоактивности II — 524
электричества 71, 208
энергии 81
X-единицы II — 525
Едкие щелочи II — 213
Едкий натр II — 213
Едкое кали II — 214

Жавелевая вода 260
Желатина 614, 619
Железистая кислота II — 367
Железистосинеродистая кислота II — 322, 360 сл.
Железная
кислота и ее соли II — 324, 377
лазурь II — 361, 371
Железняк
бурый II — 323
магнитный II — 368
хромистый 363, 367, 369
Железо 11, 12; II — 244, 318
алаиат II — 370
аллотропия II — 52, 153, 329, 334
алхимическое обозначение 16
амальгамы II — 342
аммиакаты II — 364, 375, 441
антимониды II — 341
армко II — 334
атом, работа выхода электрона II — 334
— радиус II — 147, 334
— электронное строение 89, 227, 231; II — 244, 325
— электросродство II — 480
атомное ядро возбуждение II — 556
ацетат II — 362, 373
ацетилацетонат II — 375
бикарбонат II — 362
биологическая роль II — 326
бориды II — 341
валентность II — 321, 322, 324, 357, 381
в природе 118, 146, 567; II — 38, 318, 325 сл., 363, 464
выплавка из руд II — 319, 328, 342

Железо
выработка в Древнем Египте II — 326 сл.
галиды 182; II — 323, 357 сл., 369 сл., 413, 451
гетерополикислота II — 433
гидроокиси II — 321 сл., 357, 367, 511
гидросульфид II — 363
«губчатое» II — 328
диаграмма состояния II — 334
дипиридильные производные II — 356
закись-окись II — 367, 368
изонитрильные производные II — 355, 375
изотопы II — 325, 537
интерметаллиды II — 341
ионы II — 322, 446
— гидратация 210; II — 451
— парамагнетизм II — 337
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 148, 366, 450
кадмирование II — 189
как катализатор 151, 349, 384, 389, 501; II — 340
как промотер 350
карбид II — 340 сл.
карбонат II — 287, 362
карбонилгалиды II — 346 сл.
карбонилгидрид II — 347
карбонилы II — 345 сл., 444, 496, 514
кислородные соединения II — 376
ковкое II — 319 сл.
комплексы II — 348 сл., 353 сл., 356, 358, 364, 371, 374 сл., 425, 438, 441, 443, 449 сл., 459, 505, 509, 517, 521 сл.
коррозия 309; II — 320 сл., 343 сл.
кривая охлаждения II — 52
кристаллическая решетка II — 474
луженое II — 321, 343
молекулы двухатомные II — 335
нитраты II — 362, 372 сл.
нитриды II — 341, 374
нитрильные соединения II — 366
нитриты II — 362, 522
нитрозильные производные 289; II — 352 сл., 371, 375
окислительно-восстановительные потенциалы II — 366, 377, 445
окислы II — 321 сл., 345, 357, 367, 514
— гидрозоль 610 сл., 614, 617
— как катализатор 47, 349 сл., 419, 513
оксалаты II — 363, 373
оксогалиды II — 369, 370
оцинкованное II — 188, 321, 343
пентадиенилы («цены») II — 356
перекись II — 376
перхлораты II — 362, 368 сл.
пирофорность II — 340
поглощение водорода 119
получение II — 251, 320, 328 сл.
потребление II — 319, 327
применение II — 253, 319, 597
роданиды II — 361, 372
свойства, магнитные 335; II — 338
— физические II — 320, 334 сл., 474 сл.
— химические 115, 250, 312, 316, 417, 430; II — 320 сл., 340 сл., 381
селениды II — 363 сл.

Железо
силициды 588; II — 341
система Fe—C II — 328 сл.
спектры 74
сплавы 54, 300, 369, 647; II — 52, 254, 333, см. также Сталь(и)
сульфаты 327; II — 287, 363, 374, 516, 517
сульфиды 194, 324, 339; II — 363, 374, 376 сл.
сульфиты II — 521
теллуриды II — 363 сл.
ферроцианид II — 360 сл.
α, β, γ-формы II — 329
фосфиды II — 341
фосфиновые производные II — 375
чистое II — 320, 334
циклопентадиенилы II — 365, 375
цитрат II — 373
электродный потенциал 206
этилендиаминовые производные II — 365
Железо(II) 194, 289, 324, 339; II — 287, 289, 321 сл., 345, 355, 357 сл., 362 сл., 365 сл., 370, 511, 514, 516
Железо(III) 47, 182, 194, 324, 339, 349 сл., 419, 513, 610 сл., 614, 617; II — 322 сл., 360 сл., 365, 367 сл., 413, 433, 511, 517
Железо(IV) II — 376
Железо(V) II — 377
Железо(VI) II — 324
Железобактерии II — 367
Железобетон II — 180
Железосинеродистая кислота II — 323
Желудочный сок 259
Жесткость воды II — 163, 180
Жесть белая 628
Жидкость(и)
давление внутреннее 139
дегазация 157
диэлектрическая проницаемость 161
для очистки посуды 308
запирающая 161
кипячение 138
мениск 138
плотность 58, 61, 114
поверхностное натяжение 138
растворимость 157, 162
сжимаемость 139
смачивание 138
строение 109, 113, 114
Жир(ы) 154, 540, 564 сл.
жидкие 565
синтез 543
содержание в живом организме 579
— в пищевых продуктах 580
твердые 565

Закиси 54
Закон(ы)
Авогадро 24, 33
газовый 10
Гей-Люссака 20
Гесса 150, 158
действия масс 122, 127
кратных отношений 18, 212, 216
объемных отношений 20
паев 18, 212
Закон(ы)
периодический Д. И. Менделеева 26, 212 сл., 215, 218
— и теория строения атомов 221
— развитие 218—221
постоянства свойств 58
— состава 18
— сумм тепла 147 сл.
— — энергии 150
радиоактивного распада II — 529, 533, 566
разбавления 183 сл.
разбавленных растворов 167
распределения 275
растворимости газов 157, 161 сл.
смещения II — 528
— гидридов II — 490
сохранения веса 16; II — 558
— и превращения энергии 51 сл.
электролиза 204
электростатики, основной 101
Замазки 593
менделеевская II — 367
на основе сурика 632
огнеупорные 593
окопная II — 178
свинцово-глицериновая 631
Заряд(ы)
атомная система единиц 82
иона и химические свойства II — 466
формальные 411
эффективный 97
«Затравка» 158
«Земли» II — 159
Земля(и)
атмосфера 574
возникновение органической жизни 570 сл.
геологические периоды 570
инфузориая 594
некоторые характеристики II — 467
распространение сейсмических волн II — 469
структура II — 469
температура II — 467 сл.
тепловое излучение 582
тепловой баланс II — 551
химический состав II — 469
Зеркала, производство II — 263
Зпачность атомов 286, 291
Золотая
соль II — 248
фольга II — 245
Золотник II — 254
Золото 12, 15; II — 210, 248
азид II — 268
аквокислоты II — 248
алкилы II — 493 сл.
алхимическое обозначение 16
амальгама II — 249 сл.
амидные соединения II — 278
аммиакаты II — 262
атом II — 210, 248
— радиус II — 147
— сродство к электрону II — 248
— электронное строение 227; II — 248
— электросродство II — 480
ацетилид II — 270
биологическая роль II — 249
валентность II — 245 сл.
в природе 145; II — 244

Золото
галиды II — 246 сл., 256, 258 сл., 262 сл., 276 сл., 417, 419, 493 сл.
гидрид II — 269
гидрат закиси II — 258
гидроокиси II—246 сл., 258, 276, 511
— соли II — 258
гремучее II — 278
диаграмма плавкости II — 56
закись II — 246
золи 613; II — 256
извлечение II — 190, 249, 251
изотопы II — 248
интерметаллиды II — 56, 487 сл.
ион, поляризация II — 300 сл.
— размеры II — 130 сл., 148
как катализатор 419
как обменный эквивалент 7
карбиды II — 270
комплексы 429; II — 247 сл., 261, 263 сл., 268 сл., 276 сл., 425, 429, 493, 505, 509, 517 сл., 521
кристалл II — 252, 474
муссивное 639
нитраты II — 277 сл., 518
нитридные производные II — 270
окислительно-восстановительные потенциалы II — 256
окислы II — 246, 247, 257, 276
отражение света II — 310
очистка II — 250
полисульфид смешанный II — 278
получение II — 190, 249, 251
переработка 7
применение II — 254
промывка 154
растворение, в кислотах II — 245
— в ртути II — 188, 249 сл.
— в «царской водке» 417, 429
растворы твердые II — 254
роданиды II — 277
самородное II — 244, 249
свойства физические 141; II — 244 сл., 252 сл., 474 сл.
— химические 316, 495; II — 255 сл.
селенат II — 278
системы Au—Ag II — 56
— Au—Pb II — 56
сплавы II — 190, 245, 254 сл.
сульфаты II — 276 сл., 517
сульфиды II — 268, 278
сульфиты II — 278, 521
физиологическое действие II — 246
фосфид II — 270
цианиды II — 264, 277, 493, 509
циклопентадиенил II — 270
электродный потенциал 206
Золото(I) II — 246 сл., 256 сл., 262, 264, 268 сл., 493
Золото(II) II — 248, 276
Золото(III) II — 247 сл., 256, 276 сл., 417, 419, 493 сл., 511
Золотой песок II — 244
Золотоносные
пески 154
россыпи 145
Золотосинеродистая кислота и ее соли II — 277
Золотохлористоводородная кислота и ее соли 429; II — 248
Золь(и) 607, 612 сл.; II — 256
Зона проводимости 113
Зонная плавка 627 сл.

Идентификация II — 139
Известковый раствор II — 162
Известняк 494; II — 159, 161, 162, 164
Известь II — 162
белильная 260
гашеная и негашеная 252; II — 160, 171
«кипелка» II — 160
натронная II — 171
«пушонка» II — 160
хлорная 252, 260 сл.
Излучение
альфа, см. α-Лучи
бериллиевое II — 547
бета, см. β-Лучи
гамма, см. γ-Лучи
инфракрасное, см. Лучи инфракрасные
радиоактивное II — 525, 531 сл.
рентгеновское, см. Рентгеновское излучение и Лучи рентгеновские
тормозное II — 553
ультрафиолетовое 72
электромагнитное 72, 76 сл., 81 сл.
Изоацетилен 534
Изобары II — 540
Изобромноватистая кислота 282
Изобутан 541
Изоляторы 412, 419
Изомерия 542, 567 сл.; II — 421 сл.
гидратная II — 421
ионизационная II — 421
координационная II — 421; 454 сл.
комплексных соединений 559; II — 421, 454 сл., 459, 593
пространственная II — 421 сл.
ядерная II — 556, 570
Изомеры 568
зеркальные II — 456
пространственные II — 422, 456
формулы II — 592
Изоморфизм II — 154
Изонитрильные производные 520, 553 сл., 559; II — 355, 366, 375, 390, 396
Изооктан 579
Изополикислоты 372, 488, 650; II — 11, 432
Изотоны II — 554
Изотопы 74, II — 543—545
диффузия II — 541
масса II — 549
название II — 594
методы разделения II — 541 сл.
радиоактивные II — 567, 570 сл., 583
свойства II — 538
Изохлорноватистая кислота 260 сл.
Изоциановая кислота 525 сл.
Изоэлектрическая точка 195
Изумруд II — 114
Изэплоты II — 150
Ильменит 646
Имид(ы) 386, 397, 592, 601, 602, 640; II — 19, 169, 243, 596
Имидодисульфинамид 399
Имидодисульфоновая кислота 398
Имидодифосфорная кислота 460

Имин(ы) 386; II — 596
Имминодифосфаты 460
Инвар II — 333
Ингибитор(ы) 348; II — 344
Иодаты II — 59, 63 сл.
Индий II — 5, 59, 60
аланат II — 68
алкилы II — 493, 496 сл.
антимонид II — 67
арсенид II — 67
атом, радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 5, 60
— электросродство II — 480
ацетилацетонат II — 66
боранат (боргидрид) II — 68
валентность II — 63
в природе II — 59
галиды II — 63 сл., 69, 71, 290, 311 сл.
гидроокись II — 59 сл., 63, 511
изотопы II — 60
интерметаллиды II — 488
ион, поляризация II — 301
— размер II — 130 сл., 148 сл.
комплексы II — 64 сл., 429, 505, 517 сл., 520
нитраты II — 66
нитриды II — 64 сл., 67
окислительно-восстановительный потенциал II — 62
окислы II — 59, 63, 70, 72, 510
оксогалиды II — 65
открытие II — 60
полигидрид II — 70
получение II — 59, 61
применение II — 62
радиоактивность II — 551
роданиды II — 66
свойства физические II — 59, 61 сл., 474 сл.
— химические II — 59 сл.
селениды II — 66, 69
сплавы II — 62
сульфаты II — 65 сл., 517, 520
сульфиды II — 66, 69
теллурид II — 66, 69
фосфид II — 67
цианиды II — 66
циклопентадиенильные производные II — 66, 70
Индий(I) II — 69 сл., 313
Индий(II) II — 63 сл., 69
Индий(III) II — 59, 63 сл., 66 сл., 72, 289, 290, 312, 510, 511, 520
Индикатор(ы) 178, 187
Индикаты II — 59
Индикация радиоактивная II — 568, 570 сл.
Индуктор 295
Иней 132
Инертные газы 40—47, 246; II — 594
атомы, ионизация 84
— сродство к электрону 120
— электронное строение 84
в воздухе 34
гидриды 159; II — 485
изотопы 77
кристаллическая структура 107 сл.
молекулы, строение 42, 107 сл.
применение 43
Инертные газы
производные 476
свойства 42 сл.
соединения 43, 245 сл.
Интерметаллиды II — 487 сл., 594
Интерметаллиды II — 55 сл., 250, 341, 487 сл., 594
Интерференция II — 137 сл.
Инфразвуки 589, 591, 615
Инфузорная земля 594
Иод 238, 270 сл., см. также Галогены
активность металлоидная 271
атом, ионизация II — 304
— поляризация II — 300
— радиус 96, II — 146
— сродство к электрону 271
— электронное строение 89, 227, 238, 276
— электросродство II — 480
— энергетические уровни 277
«белый» II — 235
возгонка 141
в природе 146, 270, 274, 567
галиды 277 сл.
гетерополикислота II — 433
гидроксогалиды 284
гидроокиси II — 511
диаграмма состояния 274
жидкий 274
иодаты 285
иодит 285
ион 210, 558; II — 302
— деформируемость II — 280
— диссоциация II — 472
— ионизация II — 304
— поляризация II — 300, 301
— протонное сродство 179
— радиус II — 131, 146, 148, 150, 483
— размер II — 130
кислородные кислоты и их соли 284
комплексы II — 505
молекула, диссоциация 276; II — 472
— ионизации 276
— строение 96; II — 429
— электросродство 276
окислительно-восстановительные потенциалы 294
окись 282
оксогалиды 283 сл.
органические производные 280; II — 500
открытие 273
получение 270, 274
применение 270
присоединение по кратной связи 552
радиус межмолекулярного контакта II — 143
растворимость 270, 275
реакция с водородом 130, 271
— с крахмалом 267, 269 сл.
свойства 270 сл., 277
сульфаты 285
физиологическая роль 275
Иод(I) 277 сл., 285; II — 511
Иод(III) 277 сл., 284 сл., 478
Иод(V) 277 сл., 283
Иод (VI) 284, 478
Иод(VII) 284
Иодазид 406
Иодат(ы) 273, 282 сл., 377, 651; II — 85, 157, 175, 282 сл., 519

Иод
Иодатохромовая кислота и ее соли 377
Иодураты II — 276
Иодгептафторид 277 сл.
Иодид(ы) 185, 272, 285, 557; II — 157, 161, 174, 214, 300, см. также Галиды
в комплексах II — 46, 263
цветность II — 289
Иодидное рафинирование 276 сл.
Иодэтил 270
Иодирование 279
Иодистоводородная кислота 272, 280
Иодистый водород
азеотропная смесь с водой 280
кристаллическая решетка II — 305
межмолекулярные силы 106
молекула, дипольный момент II — 492
— диссоциация II — 280
— ионизация II — 304
— поляриость 106; II — 486
— строение 96, 106; II — 486
получение 271, 280
свойства физические 271 сл., 280; II — 485
— химические 272, 417; II — 486
теплота образования II — 484
Иодная
кислота 273, 284; II — 511 сл.
настойка 270, 275
Иодинитрат 432
Иодноватая кислота 273, 282, 333; II — 511
Иодноватистая кислота 273, 281
Иодноватый ангидрид 273, 282 сл.
«Иодные» лампы 370
Иодный ангидрид 284
Иодобромид 277, 280
Иодомеркураты II — 276
Иодометрия 334
Иодоплатиновая кислота II — 407
Иодоформ 553
Ион(ы) 87 сл., 168 сл.; II — 305
биполярные 566
гелийного типа II — 281
гидратированные 169, 205, 210
деформация II — 280 сл., 298, 299, 308 сл.
жесткие II — 280
заряд и свойства II — 466
и внешняя электронная оболочка II — 298
комплексные 407, 412 сл.; II — 415, 432, 437, 444
контраполяризация II — 286
медленные и быстрые 210
мягкие II — 280
окрашенные 192; II — 478 сл.
подвижность 204 сл. 210
поляризация II — 279—317
потенциал II — 301
радиус II — 466
— истинный II — 146
— расчет II — 151 сл.
— реальный II — 150
— эффективный II — 146 сл., 150
размер 110; II — 150 сл.
силы взаимодействия 101; II — 305
сложные II — 281
структура электронной оболочки и свойства II — 466 сл.
Ион(ы)
сфера действия 110
упаковка в кристалле 109
химический характер II — 466
числа переноса 210
элементарные II — 279 сл., 298, 466
энергия взаимодействия 171
Ионизация(ии)
атома 80
воздуха II — 525
в растворах 167—171, 174
гипотеза, Аррениуса 168
молекул 169 сл.
полярной связи 171
потенциалы 81, 84
энергия 80 сл., 84
Ионий II — 534
Иониты 561
Ионная
сила растворов 182
пара 180
Ионное произведение воды 177, 186
Ионные
параболы II — 536
реакции 188—195
Ионогенность 180
Ионосфера 37
Иприт 550
Иридий II — 318, 382
аммиакаты II — 401 сл.
атом, ионизация II — 381
— радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 381
ацетилацетонат II — 404
бориды II — 384
валентность II — 379, 381
в природе II — 377
галиды II — 390 сл., 400, 406, 410, 430
гидроокиси II — 379, 400, 405, 511
изотопы II — 381
ион, эффективный радиус II — 148
карбонилгалиды II — 392, 401
карбонилы II — 387 сл., 444
комплексы II — 388 сл., 400 сл., 421, 425, 437 сл., 456, 505, 509, 517, 521 сл.
кристаллическая решетка II — 474
нитраты II — 404
нитриты II — 403, 522
окисления II — 383
окислительно-восстановительные потенциалы II — 399, 404
окислы II — 400, 404
оксалаты II — 403, 408
открытие II — 381
свойства физические II — 377 сл., 382, 474 сл.
— химические II — 378, 381
селенид II — 411
силициды II — 384
сплавы II — 384
сульфаты II — 403, 517
сульфиды II — 400, 404 сл., 411
сульфиты II — 403, 521
теллуриды II — 411
фосфиды II — 384
фосфиновые производные II — 402
цианиды II — 402, 509
циклопентадиенильные производные II — 404
Иридий (нульвалентный) II — 385, 387
Иридий(I) II — 387 сл.

Иридий(II) II — 391
Иридий(III) II — 379, 400 сл., 511, 522
Иридий(IV) II — 404 сл., 408
Иридий(V) II — 409 сл.
Иридий(VI) II — 410 сл., 430
Испарение 44, 138 сл.
Иттербий II — 78. см. также Лантаниды
  атом, радиус II — 147 сл.
  — электронное строение 227
  бориды II — 86 сл.
  галиды II — 83, 90
  гидриды II — 87
  гидроокись II — 83
  изотопы II — 80
  иодат II — 85
  ион, эффективный радиус II — 148 сл.
  карбонат II — 85
  комплексы II — 87, 91
  нитрид II — 86
  окислы II — 82, 90 сл.
  парамагнетизм II — 338
  свойства II — 81
  селенид II — 90
  сульфаты II — 84, 90
  сульфиды II — 90
  теллуриды II — 90
  циклопентадиенил II — 87, 91
Иттербий(II) II — 90 сл.
Иттербий(III) II — 82, 83
Иттралокс II — 74
Иттриаты II — 74, 75
Иттрий II — 5, 71
  атом, ионизация II — 73
  — радиус II — 147
  — электронное строение 89, 227; II — 73
  — электросродство II — 480
  ацетат II — 72, 76
  боранат II — 77
  бориды II — 77
  в природе II — 72
  галиды II — 72, 74 сл., 508
  гидриды II — 77
  гидроокись II — 72, 74, 511
  ион, поляризация II — 301
  — радиус II — 130 сл., 149
  карбиды II — 77
  карбонат II — 72, 76
  комплексы II — 75 сл., 78, 505, 517
  кристаллическая решетка II — 474
  нитрат II — 72, 75, 522
  нитрид II — 77
  окислительно-восстановительный потенциал II — 74
  окись II — 72, 74, 510 сл.
  оксалат II — 76, 564
  оксогалиды II — 74 сл.
  оксосульфид II — 76
  открытие II — 73
  перекисные соединения II — 74
  получение II — 73
  роданид II — 84
  свойства физнческие II — 72 сл., 474 сл.
  — химические II — 72 сл.
  селенид II — 76
  силициды II — 77
  сульфат II — 72, 75, 517
  сульфиды II — 76 сл.
  фосфат II — 72, 76
  цианид II — 75
Иттрий
  циклопентадиенил II — 76
Иттрий(II) II — 77 сл.
Иттрий(III) II — 74 сл.

Кавитация 590
Кадмий II — 112, 186
  азид II — 201
  аланат II — 201
  алкилы II — 495
  амальгамы II — 191
  амиды II — 196
  аммиакаты II — 195, 460
  антимоиды II — 206
  арсениды II — 206
  атом, ионизация II — 186
  — работа выхода электроиа II — 188
  — радиус II — 147
  — электронное строение 89, 227; II — 186
  — электросродство II — 480
  — энергетические уровни II — 186
  атомное ядро, сечение захвата II — 565
  аутокомплексы II — 198
  ацетат II — 203
  ацетилацетонат II — 204
  ацетилид II — 206
  боранат II — 26, 201
  бромат II — 202
  валентность II — 183
  в природе II — 182, 186, 187
  галиды II — 183, 184, 196 сл., 285, 507
  гидрид II — 201
  гидроокись II — 183 сл., 195, 305, 511
  гидросульфид II — 204
  гипоренат 306
  давление паров II — 187
  диаграмма плавкости II — 54
  дисульфид II — 205
  изотопы II — 185
  интерметаллиды II — 487 сл.
  иодат II — 102
  ион II — 209
  — гидратация 210
  — радиус II — 130 сл., 149
  — поляризация II — 300 сл.
  карбонат II — 203, 287
  комплексы II — 184, 195, 198, 200 сл., 460, 505, 509, 517, 521 сл.
  кристаллическая решетка II — 474
  нитрат II — 184, 202
  нитрид II — 196, 206
  нитрит II — 202
  окислительно-восстановительный потенциал II — 193
  окись II — 183, 194, 293, 327, 510, 597
  оксалат II — 203
  ортосиликат II — 203
  открытие II — 185
  перекись II — 195
  перхлорат II — 202
  полифосфиды 640
  получение II — 187, 189
  применение II — 189, 253
  радиоактивность II — 551
  родаинд II — 201
  свойства физические II — 182, 188 сл., 474 сл.
  — химические II — 183 сл., 186 сл.

Кадмий
селенид II — 183, 205 сл.
система Cd—Bi II — 54
соединения закиси II — 209
— цветность II — 289
сплавы II — 189, 469
сульфат II — 184, 202, 287, 517
сульфид II — 156, 183, 204 сл., 310
сульфит II — 203, 521
теллурид II — 206
тиосульфат II — 203
физиологическое действие II — 183, 192
фосфаты II — 203
фосфиды II — 206
хлорат II — 202
хлорит II — 202
цианид II — 200, 432, 509

Кадматы II — 195
Кадмирование II — 189
Казеин 154
Каинит II — 218
«Кайзер» 82
Калаверит II — 244

Калий II — 210, 216, см. также Щелочные металлы
азиды 405 сл.; II — 237
аланат (алюмогидрид) II — 49
алюминат II — 40
амальгамы II — 191
амид 397 сл.; II — 169, 243
амидостаннат 640
амидосульфонат 398
антимонат 472
атом, ионизация II — 217
— кристаллическая решетка II — 220, 474
— поляризация II — 300
— радиус II — 146, 147
— сродство к электрону II — 217
— электронное строение 89, 227; II — 210, 217
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 217
ацетилиды II — 270
бериллат II — 118
бикарбонат II — 215
бисульфат 318; II — 242
бихромат 366, 372 сл.
бораниты (боргидриды) II — 25 сл., 237
борид II — 243
бромид(ы), см. Калий, галиды
бромоплатинит II — 393
ванадаты 483
ванадиты 488 сл.
висмутат 465, 473
вольфрамат 375
вольфрамосиликат (кремневольфрамат) II — 433
в природе 146, 567; II — 210 сл., 218 сл., 464
в цеолитах 595
галиды 185, 391, 561; II — 212, 214, 230 сл., 241, 300, 303, 307 сл.
— активности коэффициент 185
— дипольные моменты II — 233, 300
— диссоциация II — 233 сл.
— комплексные 377; II — 248, 276, 393, 429

Калий
галиды, кристаллическая решетка II — 157, 231
— применение II — 235
— растворимость 391; II — 214, 234
— свойства II — 232 сл.
— теплота образования II — 212
галлат II — 63
галоураты II — 248, 276 сл., 419, 429
гидразинтетрасульфонат 404
гидрид II — 212, 236 сл., 483
гидродифторид 248
гидроксиламиндисульфонат 403, 426
гидроксофтороборат II — 15
гидроокись 449; II — 214, 229 сл., 511
гипоборат II — 24
гипобромит 282
гипомарганат 306
гипохроматы 376
дипиридил II — 243
дитиоиадфосфат 458
изотопы II — 217, 551
интерметаллиды II — 487 сл.
иодат 282 сл.
иодаурат II — 276
иодид, см. Калий, галиды
иодомеркурат II — 184, 198 сл.
ион, гидратация 210
— деформируемость II — 280
— поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 131 сл., 146, 149 сл.
— размер II — 130
— сольватация 558
— теплота образования II — 212
карбид II — 243
карбонат 494; II — 215, 239 сл., 267
кобальтат II — 368
кроконат II — 226
манганат 306
метабисульфит 330
метаборат II — 10
метаванадат 483
надперекись II — 227
надтеллураты 364
надтетрасульфат 342
надфосфат 453
надхромат 373
ниобаты 488
нитрат 157 сл., 163; II — 89, 214 сл., 237 сл., 518
нитрид II — 243
нитрит II — 238
нитрозогидроксиламинисульфонат 424
обнаружение II — 221
озонид II — 228
окислительно-восстановительный потенциал II — 225
окись 384; II — 212 сл., 229, 289, 510, 512 сл.
оксалат 564
оксиацетилид II — 226
органические производные II — 226, 493
ортованадат 483
ортотеллураты 363
осмат II — 379, 411
осмиамат II — 413
открытие II — 216
пентатионат 332
перборат II — 12
пербромат 283

Калий
перекись II — 213, 227
периодаты 305
перкарбонат 509 сл.
перксенат 245
перманганат 298 сл., 304, 307 сл., 391; II — 239
перренат 299, 303, 309; II — 307
перрутенат II — 412
персульфат 318, 342
пертехнетат 299, 309
перхлорат 253, 263 сл.; II — 231, 238
пированадат 483
пироселенат 363
пиросульфат II — 241
пиросульфит 330
платинат II — 405
плюмбаты 632
полигалиды II — 235
полисульфиды II — 242
политионаты 331
получение II — 219 сл.
потребление растениями II — 218 сл.
применение II — 224
радиоактивность II — 551
растворимость в аммиаке 391 сл.
ренат 307
рениогидрид 309 сл.
ренит 305
роданид 526 сл., 563
рутенат II — 379, 411 сл.
свойства физические 391 сл.; II — 211 сл., 220 сл., 474 сл.
— химические II — 211 сл.
селенокарбонат 518
селеноцианат 529
силила производные 605
силициды II — 243
системы K—Cs (Na, Pb) II — 224
— KCl—$CaCl_2$ II — 155
— KCl—LiCl II — 232
скандат II — 74
станнаты 632
сульфаминат 398
сульфат 151, 181, 380, 406, 635; II — 84, 89, 216, 241, 516
сульфид 324; II — 212, 242
сульфит II — 241
тетратионат 332
технециогидрид 310
тиовольфраматы 375
тиогаллат II — 66
тиокарбонат 518
тиометаборат II — 13
тиосульфат 331, II — 275
тиофосфат 458
тиофосфит 458
титанат 649
уранат II — 99
феррат II — 324, 377
феррицианид 563; II — 323 сл., 371
ферроцианид 563; II — 322, 360 сл., 445
фосфаты 563
фосфиды II — 243
фосфит 439
фотоэлектрическая чувствительность II — 222
фтораурат II — 277
фторид, производные 248, 256, 278, 303, 306 сл., 331, 361, 372, 374, 377, 379; II — 101
Калий
фтороборат II — 18
фторогаллат II — 65
фтороплатинат II — 406
фторосиликат 603
фтороталлат II — 65
фторпиросульфат 341
фторсульфинат 331
фторсульфонат 336
хлорат 252 сл., 261, 282, 341, 347
хлораурат II — 248, 276, 419
хлорид(ы) 151, 181, 199, 279; II — 155, 157 см. также Калий, галиды
— производные 303, 306, 376 сл., 409
— растворы в аммиаке 391
— — в воде 151, 181, 185, 199; II — 214, 234
— — в иодхлориде 279
— — в перекиси водорода 151
— — в спиртах II — 234
— электролиз II — 230 сл.
хлороборат II — 18
хлороплатинат 409; II — 231, 407, 416, 445
хлороплатинит 409; II — 393, 416
хлорсульфонат 335
хранение II — 223
хромат 366, 372
цианаты 525
— производные II — 407 сл., 497
цианид 496, 521
электродный потенциал 206
Кали едкое II — 214, см. также Калий гидроокись
Калифорний II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, электронное строение 89, 227; II — 91, 95
атомное ядро, деление II — 588
валентность II — 92
галиды II — 110
изотопы II — 95, 574
окись II — 106
оксогалиды II — 110
радиоактивность II — 574
синтез II — 568 сл.
сульфид II — 109
Калифорний(II) II — 110
Калифорний(III) II — 109, 110
Калифорний(IV) II — 106
Каломель II — 184, 185, 208
Калориметр 545
Калориметрическая бомба 545
Калория 25
Кальций II — 112, 159 сл., 164 сл., см. также Щелочноземельные металлы
азид II — 174
алюминат (алюмогидрид) II — 168
алюминиат II — 41
аммиакаты 384, 408; II — 168 сл., 441
антимонид 470
арсенид 470, 472
атом, ионизация II — 164
— поляризация II — 300
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227, 233 сл.; II — 112, 164
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 164
ацетат II — 175 сл.
бикарбонат II — 162 сл., 180 сл.

Кальций
бисульфит 330
бораиат (боргидрид) II — 26
бороиитрид II — 169
валентиость II — 160
висмутат 473
висмутид 470
в природе 118, 146, 567; II — 159, 164, 165, 181, 464
в цеолитах 595
галиды II — 160, 172 сл., 285, 304, 507
галлат II — 63
гидриды II — 160, 167 сл., 483
гидрогалиды II — 174
гидроксоскаидаты II — 74
гидроокись 182; II — 160, 170 сл., 305
гидросульфид II — 177
гидросульфит 332
гипонитрат 425
дитионит 332
изотопы II — 164
иои, гидратация 210; II — 451
— поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 130 сл., 149 сл., 450
интерметаллиды II — 487
карбид 498, 533; II — 169 сл.
карбоиат(ы) 146, 190; II — 161 сл., 172, 178, 181, 287, 319, 517
карбонил II — 169
кобальтат II — 368
комплексы 408, 529; II — 168 сл., 441, 517, 522
концеитрирование II — 181
кристаллическая решетка II — 474
метаборат II — 10 сл.
иадперекись II — 228
нитрат 182, 247; II — 172, 174 сл., 518
иитрид(ы) II — 13, 160, 168, 169
нитридхлорид II — 169
иитриты комплексиые II — 522
обнаружеиие II — 159
окислительио-восстаиовительные потенциалы II — 167
окись 419; II — 58, 132, 156, 160, 170, 289, 293, 510, 512, 514
оксалат II — 172, 175
органические производиые II — 494
перекись II — 171
перманганат 308
перхлорат II — 202, 264
полисульфиды II — 178
получеиие II — 159, 166
примеиеиие II — 159
разложеиие воды 115
раствор в аммиаке 392
реииты 305
свойства физические II — 159, 166 сл., 474 сл.
— химические 115; II — 160, 167 сл.
селенид II — 156, 178
селеиосиликат 596
силикаты II — 162
силициды 588; II — 170
система $CaCl_2$—KCl II — 155
скандат II — 74
соединеиия II — 167 сл.
— цветиость II — 289
сплавы 628
сульфат 190, 247, 317, 340, 349; II — 134, 161, 172, 176, 287, 516 сл.
сульфид II — 156, 160, 177
теллурид II — 178
тиосиликаты 596
тиосульфат II — 178
трисериой кислоты соль 341
физиологическое действие II — 165
формиаты 440; II — 175
фосфаты 440; II — 175
фосфиды II — 169
фосфит 439
фторид(ы) 240, 247; II — 307, см. также Кальций, галиды
фторосиликат 603
хлорат II — 175
хлорид(ы) 118, 167, 384, 408 сл., 449, 557; II — 155, 172 сл., 451, см. также Кальций, галиды
— двойные соли 409
— как осушитель 118, 449
— комплексные 384, 408 сл.
— кристаллическая решетка II — 451
— расплав II — 173 сл., 285
— растворы 557; II — 174
— структура молекулы II — 304
— теплота образовании II — 160, 507
хромат 366; II — 172
циаиамид 389, 524
цианид II — 169
электродный потенциал 206
Кальцит 492, II — 156, 159
Калютрои II — 583
Каменная соль II — 218, 234, 531
Камера
Вильсоиа 69 сл.
кондеисационная 69 сл.; II — 524
Камни
драгоцениые 649; II — 38
искусствеиные II — 38, 327
Камфора как катализатор 334
Каолин 585; II — 32, 41 сл.
Капля заряжеиная, делеиие II — 576, 580
Капрои 560
Карат 500
Карбамид 510; II — 520
Карбен 547
Карбид(ы) 498, 533 сл., 592, 649; II — 14, 48, 77, 86, 111, 125, 169 сл., 206 сл., 243, 270, 333, 340 сл., 384, 489, 595
Карбиламииы 553 сл.
Карбин 506
Карбо (карб) II — 595
Карбогеи 508
Карбогидразид 510
Карбоксильиая группа 540
Карбоиат(ы) 303, 494, 629, 638 сл.; II — 72, 121 сл., 161 сл. 178, 181, 215, 239 сл., 267, 309, 362 сл., 521, 596
иои, в комплексах II — 76, 85, 100, 108, 273, 373, 425, 517
— гидратация 210
— деформируемость II — 281
— заряды эффектиные II — 519
— контрполяризация II — 286 сл.
— радиус II — 157
— строеиие 509
металлов двухвалентиых II — 287
иормальиые II — 517
растворимость 190; II — 172, 517
теплоты диссоциации II — 287

Карбоиил(ы) 496, 514 сл., 539, 656; II — 16, 26, 28, 169, 345 сл., 356, 387 сл., 430, 444 сл., 454, 596
комплексиые 496, 554, 559, 642; II — 46, 348 сл., 392, 394, 395, 401
Карбоинлазид 514
Карбоинлгалиды 516; II — 346 сл., 387, 391, 392, 401
Карбонилгидриды II — 387, 391 сл.
Карбонилсульфид II — 392
Карбонилциаииды 524; II — 356
Карбораны II — 30
Карборунд 592
Карналлит II — 113, 120, 211, 218
Кариотит II — 95
Карротаж нейтроииый II — 571
Касситерит 620, 625; II — 73
Катализ 345—351
антиокислительный 333, 348
ауто- 347, 429
гетерогеииый 345, 346; II — 309
гомогеииый 345 сл.
отрицательиый 333
роль топографии поверхности 350 сл.
Катализатор(ы) 47, 334, 345, 346
активность 349
алюминиевые 348 сл., 384, 419, 562
бериллиевые 349
ваиадиевые 341, 351, 482
выбор 346
действие 346, 347, 350; II — 309
железиые 47, 151, 349 сл., 384, 389, 419, 501, 513; II — 340
кобальтовые II — 340
металлические 349; II — 413, 419
марганцевые 47, 151, 304, 351, 639
медиые 151, 348; II — 340
окисления аммиака 426
окисиого типа 349 сл.
отравление 351
палладиевые 501; II — 380
платиновые 350 сл., 419, 426, 501, 520
приготовление 349; II — 413
«продолжительиость жизни» 351
ртутиые 512
синтеза аммиака 384, 389
смешаиные 350
Каталитические иды 348 сл., 389
Катион(ы) 169, 203, 324; II — 544, 598
комплексные II — 415, 437
Катиониты 561
Катод 203, 291
Каучук(и)
вулканизация 327
иабухание 619
неорганические 460, 606
Квадрупольный момент II — 555
Кваит
действия 78
эиергии 78, 85
Кваитовые числа 224, 225
главиое 79, 224
магиитное 224
побочное 80, 224, 225
спиновое 224
Кварц 583, 585, 588 сл., 593; II — 43, 156, 173
Квасцы II — 34, 442, 517, 520
алюминиевые II — 46 сл., 442, 520
железиые II — 323, 374
Квасцы
жженые II — 47
родиевые II — 403
хромовые 367, 379; II — 340
Кеиотрон 370
Керамика II — 42
Керамическая промышлениость 12; II — 42 сл.
Керметы 371
Кероснн 533
Кетеи 561
Кетоиы 540, 561 сл.
Кизерит II — 121
Кимберлит 499
Киноварь II — 182, 204, 205, 310
Кипение 132
и летучесть II — 307
растворов 166
температура 42, 59, 62
точка 42
Кирпич
диасовый 591
шамотный II — 42
Кислород 47—50, 311
аллотропия 50; II — 153
атом, иоиизация 319; II — 304
— окислительио-восстановительный потеициал 293
— орбиты II — 472
— поляризация II — 300
— радиусы 96
— сродство к электрону 94, 319
— электроииое строеиие 89, 227
— электросродство II — 480
— эиергетическне уровни 354
атомариый 121
атомиые ядра II — 550, 565
валеитиость 229, 230
взаимодействие с водородом 116, 123, 125, 536
водородиые соединеиия 116, 123, 125, 536
возбужденное состояиие 230
воздуха 34
в природе 34, 47, 118, 131, 146, 567; II — 464
жидкий 39, 49, 50
изотопы 319; II — 538, 544, 573
иои, деформируемость II — 280, 281
— как комплексообразователь II — 436
— перекисиый II — 149 сл.
— положительный 319
— поляризация II — 300, 302
— радиус II — 130, 131, 150
комплексиые соединеиия 558; II — 410, 438
критические параметры 48, 49
магнитиая восприимчивость II — 336
межмолекуляриое взаимодействие II — 143
молекула, диссоциация 322, 356 сл.; II — 471
— длина свободиого пробега 66
— ионизация 322
— киистические характеристики 66
— критический размер 595
— окислительно-восстаиовительный потенциал 293
— орбиты II — 472
— средияя скорость 66

Кислород
молекула, сродство к электрону 322
— электронное строение 322
— ядерное расстояние 96
открытие 49
получение 47, 49, 261, 299; II — 227
применение 48; II — 544
растворимость 48, 49, 161
свойства 47, 49, 352; II — 531
сорбции металлами 647; II — 383
температура кипения 141
твердый 49
хемосорбция II — 367
хранение и перевозка 49
Кислородная единица 23
Кислородное дутье II — 327 сл.
Кислота(ы) 55, 411
бескислородные 55
диссоциация 172, 173, 175, 176, 182, 186
«жесткие» и «мягкие» II — 300
кислородные II — 287, 288, 414, 438
комплексные 414, 429, 452; II — 437 сл., см. также Ацидо-комплексы, Комплекс(ы)
минеральные 540
многоосновные 176, 182
номенклатура 55; II — 596
образование II — 294
определение по Льюису II — 300
— по протонной теории 179
— по теории электролитической диссоциации 172
органические 540
основность 55, 172
сила 186; II — 292, 314
слабые 187
Кислотность 177, 178
оснований 172
растворов солей II — 314
Кислотный остаток 31
Кластеры 141; II — 454
Клатраты 159
Клевеит 41
Клей 593, 612, 619
Клетчатка 541, 575
Клинкер II — 42
Коагулят 611
Коагуляция 610, 619
Коалесценция 616
Коацервация 616
Кобальт II — 318
аллотропия II — 334
амальгамы II — 342
аммиакаты II — 149, 324, 364, 374 сл., 419, 421, 441 сл., 459, 460
антимониды II — 341
арсениды II — 341
атом, работа выхода электрона II — 334
— радиус II — 147, 334
— электронное строение 89, 227; II — 318, 325
ацетат II — 362, 373
ацетилацетонат II — 365 сл., 375
бориды II — 341
валентность II — 321, 322, 324, 357, 381
в природе II — 318 сл., 325, 326, 363
выплавка из руд II — 333 сл.
галиды II — 357 сл., 370, 376, 451
Кобальт
гидрокарбонилы II — 351 сл.
гидроокись II — 321 сл., 357, 368, 511
гидросульфит 332
динитрильные производные II — 356
закись II — 321 сл., 357
изонитрильные производные II — 355, 366, 375
интерметаллиды II — 341, 489
ион II — 322, 446
— гидратация II — 451
— комплексный II — 425
— парамагнетизм II — 337
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 148, 366, 450
карбиды II — 340 сл.
карбонаты II — 362 сл., 373, 517
карбонилцианиды II — 356
карбонилы II — 350 сл., 444, 445
каталитическая активность II — 340
кислородные соединения II — 376
комплексы II — 149, 324, 351 сл., 359; 361 сл., 370, 372 сл., 419, 421, 437, 441 сл., 459, 460, 505, 509, 517, 521, 522
— изомерия II — 421, 455 сл., 458, 459
— магнитные свойства II — 446, 447
— светопоглощение II — 455 сл.
— устойчивость II — 438, 449, 450
кристаллическая решетка II — 474
многоядерные кислоты II — 435
молекулы двухатомные II — 335
нитрат II — 362, 373
нитриды II — 341
нитриты II — 362, 522
нитрозильные производные II — 352 сл.
нитрозогалиды II — 354
нитрозокарбонилы II — 353 сл.
окислительно-восстановительные потенциалы II — 445, 366
окислы II — 321, 357, 367, 368, 419, 514
оксалат II — 363
отделение от никеля II — 358
открытие II — 325
пентадиенилы («цены») II — 356
перхлорат II — 362
пирофорность II — 340
получение химически чистого II — 320
применение II — 319, 333, 368, 597
роданиды II — 361
свойства физические II — 320, 334 сл., 474, 475
— химические II — 320 сл., 340 сл., 381
селенид II — 363 сл.
силицид II — 341
спектр 74
сплавы II — 333
сульфат II — 363, 374, 516, 517
сульфид II — 363, 364, 376
сульфит II — 521
сульфоксилат 332 сл.
теллурид II — 363 сл.
фосфиды II — 341
цианиды II — 356, 359, 372, 509
циклопентадиенил II — 365 сл., 375
Кобальт(II) II — 321 сл., 355, 357 сл., 361 сл., 365 сл., 376, 511, 514
Кобальт(III) II — 328, 354, 368, 370, 372 сл., 421

Кобальт (IV) II — 376
Кобальт(V) II — 377
Кобальтаты II — 368
Кобальтии II — 319
Кобальтисииеродистая кислота II — 372
Кобальтиты II — 357
Ковар II — 333
Кокс 576
  газификация II — 323
Коксоваиие 576
Коллодий 613
Коллоидиые
  мельницы 609, 614
  растворы, см. Коллонды
  частицы 607, 609 сл., 613 сл., 617
Коллонды 584, 607—620
  гидрофнльиые 609, 614
  гидрофобиые 609, 614
  дисперснониые 608
  защита 617
  коагуляция 610 сл., 617
  коалесценция 616
  кондеисацнонные 608
  лиофнльные 609, 614
  лиофобиые 609, 614
  иеобратимые 611
  обратимые 611, 619
  оптические свойства 608
  отрнцательные 609
  положительные 609
  получеиие 608 сл., 614, 615
  седиментация 610 сл., 616
  устойчивость 612, 616, 617
  фильтроваиие 613
Колоииа разделительиая 40
Колумбит 479
Колчедан серный 339
Колчедаиные огарки 339, 350
Комплекс(ы) 407 сл., 429, 444, 516—522, 548, 551; II — 414—421, 427—438, 441—462, 505, 509, 517 сл., 521 сл., 534, 551
  азидо-, см. Азид(ы) комплексные
  аквация II — 423, 459
  акво-, см. Аквокомплексы
  активный 129
  актиииидов 655; II — 100, 101, 104 сл., 109 сл., 191, 431
  алюминия II — 34, 44 сл.
  аммиачиосульфитные II — 398
  аммоиийные, см. Аммиакаты
  ацетатиые II — 12, 100, 274
  ацетилеисодержащие 534
  ацетоиитрильные 554, 602, 651
  ацидо-, см. Ацидокомплексы
  беизолсодержащие 551 сл.
  бериллия II — 118 сл., 124, 126, 149, 494
  бора II — 12, 16, 18 сл., 28 сл., 423, 443
  ваиадия 483, 485, 487 сл., 517, 521 сл., 551, 556; II — 429 сл., 449
  внсмута 466, 472, 474 сл.; II — 102
  виешияя сфера 407
  виутреияя сфера 407, 414; II — 415 сл., 432, 443
  — — реакции замещения II — 458
  вольфрама 372, 374, 376, 377, 380, 454, 515, 522, 528, 551, 554, 556, 558; II — 444
Комплекс(ы)
  высокоспиновые II — 446, 449
  галлия и аналогов II — 64 сл., 429
  германия и аналогов 622 сл., 631 сл., 635, 637 сл., 641, 642; II — 149, 275, 347
  гидразиисодержащие II — 124, 402
  гуаиидинсодержащие 525
  двухслойные II — 443
  двуядерные II — 395
  диамагнитные II — 447
  дипиридильные 556 сл., 559, 655 сл.; II — 51, 78, 91, 167
  диссоциация 409, 412; II — 461
  пелеза II — 348 сл., 353 сл., 356, 358 сл., 364 сл., 371, 374 сл., 425, 438, 441, 443, 449 сл., 459
  золота 429; II — 247 сл., 261, 263 сл., 268 сл., 276 сл., 425, 429, 493
  изомерия 559; II — 421, 454 сл., 593
  изоиитрильные 559; II — 396
  ионы 407, 412 сл.
  иридия II — 385 сл., 400 сл., 421, 425, 437 сл., 456
  кадмия II — 184, 195, 198, 200 сл., 460
  кальция 384, 408 сл., 592; II — 168 сл., 441
  карбонильные 496, 515, 517, 554
  кислород (молекулярный) содержащие 558; II — 410, 438
  кобальта II — 149, 324, 351 сл., 361 сл., 372 сл., 418, 421, 437 сл., 441, 455 сл.
  констаита иестойкости 412; II — 460 сл., 534
  кремиия 591, 593, 602; II — 425
  кристаллосольваты II — 443
  ксеиона 243 сл., 364, 455, 476, 485; II — 19, 104, 402 сл.
  лаитаиидов II — 83 сл.
  литня 642; II — 225, 228, 441
  магнитные свойства II — 446, 447
  магиия II — 119 сл., 124, 441, 460
  маргаица 303, 454, 509, 515, 521 сл., 528, 554, 556, 593, 642, 650; II — 19, 430, 438, 449, 454
  меди 384, 408 сл.; II — 247, 258, 262 сл., 271 сл., 279, 365, 419, 425, 430, 438, 441, 449, 459 сл.
  миогоядерные II — 434 сл.
  молекулирные орбиты II — 452
  молибдеиа 376, 377, 381, 396, 522, 528, 551, 554
  мышьяка 43:, 466, 474 сл., 593
  иатрия II — 214, 225, 441
  иеодиородные II — 420
  низкоспиновые II — 449
  никеля II — 149, 350, 355 сл., 361 сл., 370, 375. 376, 438, 441 сл., 447, 449, 450, 459
  инобия 480, 486, 487, 528, 556
  иитратные 84, 89, 100, 103, 107, 175, 278, 324, 362, 398, 404, 408, 518, 521, 522
  иитрильные 559
  нитритные II — 202, 273, 362, 398, 403, 408, 421
  однородные II — 420
  оксалатные 564, 651
  оксоиевые 558
  палладия II — 379, 385 сл., 392 сл., 398, 405, 408, 409, 454, 456, 459

Комплекс(ы)
платины 408, 409, 412; II — 379, 385, 393 сл., 402, 408, 420 сл., 445
полимерия II — 455
рения 306, 396, 421, 454, 522, 528, 551 сл., 556; II — 26, 46, 430, 431, 505, 509, 528
родия II — 386 сл., 390, 394 сл., 399 сл., 409, 421, 427 сл., 449, 456
ртути II — 184, 196 сл., 200 сл., 205 сл., 313, 425, 430, 443
с аминами II — 394
светопоглощение II — 455 сл.
серебра 412 сл., 517; II — 247 сл., 258, 262 сл., 269 сл., 275, 278 сл., 431, 436, 440, 460
с органическими лигандами 552 сл.; II — 395 сл.
селена II — 269
скандия и аналогов II — 75 сл.
структура II — 427 сл., 450 сл., 551
сульфатные 650; II — 12
сурьмы 466, 472 сл., 523
«сэндвичевая» структура 551
тантала 480, 486 сл., 517, 528, 554, 556; II — 430
теория равновесий II — 460
технеция 522, 528, 551; II — 454
титана и аналогов 645, 649 сл., 654 сл.; II — 415, 425
титанила 651
транс-влияние лигандов II — 456 сл.
устойчивость II — 418 сл., 438, 441 сл., 449, 450, 459
фениларсиновые II — 386
формулы II — 593
фосфиновые II — 385 сл.
фосфора 452, 454, 456, 515
фосфористой кислоты 447
хрома 377, 379, 421, 447, 497, 515, 521 сл., 528, 551, 554, 556 сл.; II — 420, 429, 435, 449, 459
цианатные 525
цианидные 497, 521 сл.; II — 385, 397, 408, 509
цинка II — 184, 190, 193, 195, 198 сл., 275, 425, 438, 441, 460
цветность II — 449
щелочноземельных металлов II — 167 сл.
щелочных металлов II — 85, 214
электростатические представления 409 сл.
π-Комплекс II — 453
Комплексоны II — 425
Комплексообразование 406—413; II — 416 сл.
Комплексообразователь 407; II — 414, 436, 437
деформируемость II — 456 сл., 437, 439
ион, концентрация в растворе 413
координационное число 408 сл., 415
окислительно-восстановительные потенциалы II — 445
прочность связи II — 438
силовое поле II — 457
электронное строение внешнего слоя II — 427
— — и структура комплекса II — 450 сл.
Комплексообразователь
энергетические уровни *d*-орбиталей II — 448
Компоненты системы 122, 142
Конвертор II — 329, 330
Конверторный метод II — 329 сл.
Кондексация капиллярная 269
Конкреции 300; II — 326
Константа
гидролиза 199
диссоциации 176, 182, 183, 185, 186; II — 461
криоскопическая 170
нестойкости комплекса 412; II — 460 сл.
образования комплексов II — 460 сл.
период полураспада II — 534
равновесия реакции 124, 130
радиоактивного распада II — 533
распада II — 533
силовая валентных связей 100
скорости реакции 122
эбулиоскопическая 170
электросродства II — 479 сл.
Константан II — 254
Контраполяризация II — 309
Концентрация(ии) 35
мольные доли 160
моляльные 160
молярные 156
нормальная 175
равновесные 130
растворов 156, 160, 175
эффективные 184
Координационная емкость II — 417
Координационное число 408 сл., 548; II — 415, 424, 425, 436 сл.
Корпускулы 567
Коррозионная стойкость II — 342 сл.
Коррозия II — 321, 343 сл.
Корунд II — 33, 38, 156
Коэсит 589
Коэффициент(ы)
активности 184 сл.
поляризации II — 299
распределения 275
скорости, температурный 128
Краски
для золочения 639
масляные 638 сл., 644
минеральные II — 43, 274, 323
на основе белил 638, 639, 644
теплочувствительные II — 313
фосфоресцирующие II — 177
хромовая желтая 638
Крахмал 267, 269 сл., 541
Крашение тканей 632 сл.
Кремень 593 сл.
Кремневая кислота 583, 584, 593, 611, 614; II — 511, 512
Кремневодороды 586, 603; II — 484 сл.
Кремневольфрамовая кислота и ее соли II — 433
Кремнезем 267, 583, 593 сл.
Кремнефтористая кислота и ее соли 408, 586, 602 сл.
Кремневый ангидрид 583
Кремний II — 81
Кремний(ия) 492, 582—607
азиды 602
алкильные производные II — 497, 498

Кремний (ня)
арсениды 592
атом, радиус 96
— электронное строение 76, 89, 227, 586
— электросродство 94
ацетат 602
ацидо-комплексы II — 505
валентность 587, 591
водородногалидные производные 587
в природе 118, 146, 567, 582 сл., 586, 588; II — 464
галиды 94, 585 сл., 592, 600 сл.; II — 465, 502 сл., 506, 508
гексафторид-ион II — 508
гетерополикислоты 603; II — 433
гидриды 604, 605
двуокись 582 сл., 588 сл., 593; II — 58, 511
— кристалл II — 307
— теплота образования 645; II — 510, 512, 513
дипиридильное производное 591
изотопы 586; II — 537
имиды 592, 601, 602
ион, деформируемость II — 280
— поляризация II — 301
— размер II — 130 сл.
карбид 592
комплексы 591, 593, 602, 642; II — 425
координационное число 642; II — 425
метилгидрид II — 498
моногалиды 601
монокристалл 628
нитриды 591, 601
нульзначный, соединения 591
окись 350, 591; II — 304
оксогалиды 602
оксонитрид 592
ортофосфат 602
перекисные соединения 594
пирофосфат 602
получение 582 сл., 587, 588
полярность связей 607
применение II — 253, 331, 350
роданид 600
свойства, физические 583, 587
— химические 583, 587 сл.
селениды 594
сероокись 594
сульфиды 594
теллурид 594
тетраацетат 602
тетрагалиды 592, 600 сл.; II — 506
тетразид 602
тетраметил II — 493, 497
тиобромид 602
триметиламина производные 601
триметилфосфина производные 601
фосфаты 602
фосфиды 592
Кремнийорганические соединения 606
«Крепкая водка» 16; II — 255
Кривая (ые)
дилатометрическая II — 57
затвердения II — 58
нейтрализации 194
охлаждения II — 51 сл.
плавления II — 54, 58
растворимости 157 сл.
убывания радиоактивности II — 529
Криолит II — 32, 35, 44
Криоскопическая константа 170
Криптон 42, см. также Инертные газы
атом, ионизация 84
— поляризация II — 300
— электронная конфигурация 89, 227
воздуха 42
гидрат 159
гидрид II — 485
главное квантовое число 84
дифторид 245 сл., 476
изотопы 77; II — 537
ион, радиус II — 131 сл.
критические температура и давление 44
масс-спектр II — 537
свойства физические 42 сл.
получение 286 сл.
применение 46
растворимость в воде 43, 45
фторид 43, 245 сл., 476
Кристалл (ы) II — 126—158
анизотропия II — 126
блоки II — 136
вакансии II — 136
дефекты II — 136
дислокация II — 136
диэлектрическая проницаемость II — 302
ионные 109; II — 131
крупные II — 136
модификация и окраска II — 313
мозаичная структура II — 136
монотропия II — 153
нейтронографическое исследование II — 566
отражение рентгеновских лучей II — 139 сл.
плавление II — 285
плеохроизм II — 396
полости, типы 159
поляризация II — 283
пространственная решетка, см. Кристаллическая решетка
радиус эффективный II — 147
распределение электронной плотности II — 150
рентгеновское исследование 107
рост II — 134
симметричность II — 127
смешанные II — 58, 132 сл., 153 сл.
структура, см. Кристаллическая структура
строение внутреннее II — 128
твердость II — 156
температура плавления II — 307
укрупнение II — 134
формы II — 127, 134 сл., 153
эластичность II — 85
элементарная ячейка II — 128 сл., 144
элементы симметрии II — 127
энантиоморфные 589
энантиотропия II — 153
Кристаллизация
влияние примесей II — 135
направленная (очистительная) 627
пересыщенных растворов 158
центры II — 126, 133
Кристаллическая решетка
вакансии II — 136
гексагональная II — 134 сл., 145

Кристаллическая решетка
дефекты II — 136
ионная 109; II — 128
ковалентные связи 107
координационное число II — 129, 384
кубическая II — 129
металлов 110
молекулярная 110; II — 128, 143
моноклинная II — 135
монотропные превращения II — 153
нарушения точечного типа II — 136
ромбическая II — 135
сдвиг слоев 111
слоистая II — 305
тетрагональная II — 135
тетраэдрическая II — 152 сл.
типы II — 129 сл., 134 сл., 145, 152, 283 сл.
триклинная II — 135
узлы 107; II — 128
элементарная ячейка II — 128 сл., 141
энантиотропные превращения II — 153
энергия 110, 412; II — 157, 304 сл.
Кристаллические
зародыши II — 138 сл.
системы II — 134 сл.
структуры II — 136 сл., 145, 306, 316 сл.
— атомная 107 сл., 111
— измерение II — 132, 306, 316 сл.
— изучение II — 138 сл.
— ионная 108, 111
— металлическая 108, 110 сл.
— молекулярная 107 сл.
— полости 159
— — типы 108
фазы нестехиометрического состава II — 598
Кристаллогидраты 155, 158 сл., 408
выветривание II — 53
растворение 158
устойчивость II — 442
Кристаллография II — 127, 135 сл.
Кристаллоиды 612
Кристаллосольваты 155, 559
Кристаллохимия II — 135, 136
Кристаллоэластичность II — 85
Кристобалит 588 сл.
Кровь, состав 199
Кровяная соль
желтая II — 322, 360
красная II — 324
Крокоиовая кислота и ее соли II — 226
Ксенаты 245
Ксенон 42, см. также Инертные газы
атом, ионизация 84
— поляризация II — 300
— электронное строение 89, 227
— электросродство II — 480
атомное ядро, возбужденное II — 556
в воздухе 42
гексафторид 244 сл.; II — 430
— соединения II — 19, 104, 409, 455, 476, 485
гидрат 159
гидрид II — 485
главное квантовое число 84
диторид, соединения 243, 476; II — 409
изотопы 77
ион, радиус II — 131 сл.
Ксенон
комплексы 243 сл., 364, 455, 476, 485; II — 19, 104, 409 сл.
критические температура и давление 44
нитрозилпроизводные 424
оксофторнды 244 сл., 476, 485
пентафтортеллурат 364
перхлорат, смешанная соль 264
получение 268 сл.
применение 46
растворимость в воде 43, 45
свойства 42 сл.
соединения с хлором и фтором 243 сл.
тетрафторид 244 сл., 329
триоксид 244 сл.
трифторацетаты 564
фториды 43, 243, 278, 336, 486, 554; II — 409, 410
четырехокись II — 514
Ксенотим II — 76
Ксилолит II — 117 сл.
Кулон 208
Кумулены 506
Купоросы 317; II — 516
железный 317; II — 322
медный 155, 192, 317; II — 247, 274
цинковый II — 202
Купраты II — 279
Куприт(ы) II — 244, 271
Купро (купр)- II — 595
Курчатовый 492, 645
атом, электронное строение 227, 492
радиоактивность II — 574
синтез II — 569
Кюри II — 524
Кюрий II — 91, см. также Актиниды
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 91
валентность II — 92
изотоп II — 95, 97
ионы, радиус II — 149
окислы II — 106, 109
парамагнетизм II — 338
получение II — 96
радиоактивность II — 574
свойства II — 92 сл.
синтез II — 568 сл.
Кюрий(III) II — 109, 110
Кюрий(IV) II — 106

Лабораторная посуда 596; II — 383
Лавсан 560
Лазер(ы) II — 38 сл.
Лазурь железная II — 371
Лакмус 178
Лантан II — 5, 71
аналоги, см. Лантаниды
атом, ионизация II — 73
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 73
— электросродство II — 480
ацетат II — 72, 76
бориды II — 77, 86 сл.
валентность II — 72 сл.
в природе II — 72
галиды II — 72 сл., 83
гидриды II — 73, 77, 484
гидроокись II — 72 сл., 511
изотопный II — 73

Лантан
интерметаллиды II — 487
иодат II — 85
ион, поляризация II — 301
— размер II — 130
— радиусы II — 131 сл., 149
карбиды II — 77
карбонаты II — 72, 76, 85, 517
кобальтат II — 368
комплексы II — 75 сл., 431, 505, 517 сл., 521
кристаллическая решетка II — 474
нитрат(ы) II — 72, 75, 518, 521
нитрид II — 73, 77
нитриты II — 522
окислительно-восстановительный потенциал II — 74
окись II — 72, 510 сл.
оксалат II — 76
оксогалиды II — 74 сл.
оксосульфид II — 76
открытие II — 73
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 74
получение II — 73
радиоактивность II — 551
роданид II — 84
свойства физические II — 72 сл., 474 сл.
— химические II — 72 сл.
селениды II — 76 сл.
силициды II — 77
сульфат II — 72, 75, 516 сл.
сульфиды II — 76 сл.
теллурид II — 77 сл.
фосфат II — 72, 76
циклопентадиенильные производные II — 76
Лантан(II) II — 77 сл.
Лантан(III) II — 72 сл., 76, 83
Лантанидное сжатие II — 79, 478
Лантаниды 219, 235; II — 71 сл., 78—91, 594
аллотропия II — 82
антимониды II — 86
арсениды II — 86
атомы, радиусы II — 147 сл.
— электронное строение II — 78, 91, 452 сл.
боранаты (боргидриды) II — 87
бориды II — 86 сл.
валентность II — 79
висмутиды II — 86
в природе II — 78
галиды II — 83 сл., 90, 508
гидриды II — 87, 484
гидроокиси II — 79, 511
изотопы II — 80
иодаты II — 85
карбиды II — 86
карбонаты II — 85, 517
комплексы II — 83 сл., 517 сл., 522
нитраты II — 84, 518, 521
нитриды II — 86
нитриты II — 522
окислительно-восстановительные потенциалы II — 82
окисн II — 79, 82, 511
оксалаты II — 85
оксогалиды II — 83 сл.
оксоселениды II — 86

Лантаниды
оксосульфиды II — 85
открытие II — 80
парамагнетизм II — 337 сл.
перекисные соединения II — 83
поглощение водорода II — 87
полисульфиды II — 85
получение II — 81
применение II — 81 сл.
разделение II — 81
роданиды II — 84
свойства, физические II — 81 сл.
селениды II — 86
силициды II — 86
сульфаты II — 84, 90, 517
сульфиды II — 85 сл., 90
фосфиды II — 86
цианиды II — 84
циклопентадиенильные производные II — 87 сл.
Лантаниды(II) II — 90
Лантаниды(III) II — 83 сл., 90, 508
Лантаноиды II — 94, см. Лантаниды
Латунь II — 254
Легирующие добавки II — 331
Лед 140
испарение 133
космический 574
кристаллическая структура 140
кристаллические формы II — 153
метастабильное состояние 143
плавление 140 сл.
плотность 133, 140
разновидности 142 сл.
«стеклянный» II — 133
«сухой» 493, 507 сл.
Ледебурит II — 329
Лепидолит II — 218
Лептоны II — 554
Летучесть II — 307
Лигаид(ы) 408; II — 414, 424
взаимодействие с комплексообразователем II — 446
влияние на свойства комплексов II — 438, 445, 449
полидентатные II — 425
пространственное расположение II — 426
спектрохимический ряд II — 449
транс-влияние II — 423, 456 сл.
Лигнин 330, 575
Лимонит II — 318, 323
Лионий-ион 178
Литий 75; II — 210, 216
аланат (алюмогидрид) II — 49
алюминат II — 40
амид II — 243
аммиакаты 642; II — 225, 228, 441
арсениды 487, 640; II — 67
атом, ионизация II — 217
— поляризация II — 300
— радиусы II — 146 сл.
— сродство к электрону II — 217
— электронное строение 89, 227; II — 210, 217
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 217
атомное ядро, реакция II — 564 сл., 575
— — энергии связи II — 550
атомные модели 75

Литий
бикарбонат II — 239
боранат (боргидрид) II — 25 сл., 237
бромид, см. Литий, галиды
бромит 282
висмутаты 473
в природе 146; II — 210 сл., 218
галиды 185; II — 212, 214, 231 сл., 300, 303, 306, 331, 507 сл.
галланат II — 67 сл.
германнд 642
гидрид II — 212, 236 сл., 483, 487
гидроокись II — 213, 229 сл., 511
гидросульфид II — 242
гипоменганат 306
гипохлорит 260
изотопы II — 217, 537
имнд 397; II — 243
иидат II — 63
интерметаллиды II — 488
иодид 557; II — 46, 300, см. также Литий, галиды
иои, гидратацня 210; II — 314
— деформируемость II — 280
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 150
— сольватация 553
карбид II — 212, 243
карбоиат II — 215, 239 сл., 517
кобальтат II — 368
комплексы 642; II — 225, 228, 441, 505
кристаллическая решетка II — 220, 474
метаборат II — 10
метил II — 493
иадперекись II — 228
иикелаты II — 368
иитраты II — 214, 237 сл.
нитриды 459, 487, 640, 649; II — 13, 48, 67, 125, 206, 212, 242 сл.
иитрит II — 238
иитрознлпроизводное 425
обиаружеиие II — 221
озоиид II — 228
окислительно-восстаиовнтельиый потеициал II — 225
окись II — 212 сл., 229, 465, 510, 512 сл.
оксалат 564
органические производиые II — 493
орторенаты 307
открытие II — 216
перборат II — 12
перекись II — 227
пермаигаиат II — 239
перреиат II — 307
перхлорат 264; II — 238
пиросульфат II — 241
полисульфиды II — 242
получение II — 219 сл., 232
примеиеиие II — 223
растворение в аммиаке 391 сл.
роданид 527
свойства физические II — 211 сл., 220 сл., 474
— химические 383; II — 211 сл.
силициды 588; II — 243
скандат II — 74
сульфат II — 216, 241
сульфид II — 212, 242
талланат II — 68
тиоидат II — 66
тиосиликаты 596
Литий
титаинт 654
физиологическое действие II — 218
фосфиды 487, 640, 649; II — 48, 243
фотоэлектрическая чувствительность II — 222
фторид, см. Литий, галиды
фторбериллат II — 307
фторогаллат II — 65
фтороталлат II — 66
хлораурат II — 248
хлорид 557; II — 132, см. также Литий, галиды
Литопои II — 204
Литосфера 47; II — 467 сл.
Лопарит 479
Лоуренсий II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, электронное строеиие 89, 227; II — 91, 94
валентность II — 92
изотопы II — 95, 574
синтез II — 569
Лужеиие 623; II — 321, 343
Лучи
аиодиые II — 535
иифракрасиые 41, 43, 72; II — 173, 232
катодные 68, 72; II — 535
космические II — 547, 551 сл., 581
положительные II — 535 сл.
радиоактивные 67
реитгеиовские 72 сл., 76, 85, 107; II — 137 сл., 141 сл., 463, 532
солиечиого света, разложение 41
ультрафиолетовые 41, 43, 72; II — 173, 232
α-Лучи 67; II — 523, 524
β-Лучи 67; II — 523 сл.
γ-Лучи 67, 72; II — 524 сл., 565
жесткие II — 565
δ-Лучи II — 533
Люминесцентные лампы II — 190
Люминофоры II — 177
Лютеций II — 78, 80, см. также Лантаниды
атом, радиус II — 147
— электроииое строеиие 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
галиды II — 83
гидроокись II — 83
изотопы II — 80
ион, эффективиый радиус II — 149
кристаллическая решетка II — 474
иитрид II — 86
окись II — 82
парамагиетизм II — 338
перекисиые соединеиия II — 83
радиоаитивиость II — 551
свойства физические II — 81
Ляпис II — 265

Магиалий II — 115 сл.
Магиезит II — 112, 122, 181
Магиезии
белая II — 121
жженая II — 117
Магиетизм ядериый II — 555
Магиетит II — 318, 367 сл.
Магиетои 224; II — 337
Магииевая вспышка II — 116

Магний II — 112—126, 185
азид II — 120
аланат (алгомогидрид) II — 123
алюминат II — 40 сл.
амальгамы II — 191
амид II — 124
аммиакаты II — 121, 124, 441, 460
антимонид II — 125
арсенид II — 125
атом, гидратация 210
— поляризация II — 300
— радиус II — 147
— электронное строение 76, 89, 227; 233 сл.; II — 114
— электросродство 94
ацетат II — 122, 124
ацетилацетоиат II — 124
бикарбоиат II — 181
боранат (боргидрид) II — 26, 123
бориды II — 9, 125
бромид, см. Магний, галиды
валентность II — 113
висмутид II — 125
в природе 118, 146, 567; II — 112 сл., 181, 464
галиды II — 116, 119 сл., 125, 502 сл., 506 сл.
гидрид II — 120
гидрогалиды II — 120
гидроокись II — 113, 118, 170, 173, 305, 511
дипиридильное пронзводиое II — 126
изотопы II — 114
интерметаллиды II — 55 сл., 488 сл.
иодид, см. Магний, галиды
иои, деформируемость II — 280
— поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 130 сл., 150
карбиды II — 125
карбоиаты II — 121 сл., 163, 181, 287, 517
комплексы II — 119 сл., 124, 441, 460, 505, 517 сл.
кристаллическая решетка II — 145, 474
минералы II — 113 сл.
надперекись II — 119
интраты 247; II — 121, 518
интрид 386; II — 116, 125
окислительно-восстаиовительные потенциалы II — 116, 167
окись 108, 419; II — 113, 116 сл., 122, 132, 156, 170, 306, 510 сл.
оксалат II — 122
органические производные II — 118, 120, 494
ортосиликат II — 307
открытие II — 114
перекисные соединения II — 118 сл.
перхлорат 264, 449; II — 122, 202
пирофосфат 450
плюмбид II — 125
полисульфиды II — 125
получение II — 113, 115
применение II — 115 сл.
свойства физические II — 113, 115, 474 сл.
— химические II — 113 сл., 116 сл.
селенид II — 124
силициды 558; II — 125
системы Mg—Cu II — 56
— Mg—Ge II — 55
Магний
сплавы II — 115 сл.
станниды II — 125
сульфат 181, 247; II — 121, 287, 516 сл.
сульфид II — 116, 124, 156
теллурид II — 124
тиосиликат 596
титанит 654
фосфат 450; II — 123
фосфид II — 125
фторид 94, 247; II — 304, см. также Магний, галиды
фторосиликат 603
хлорид 181; II — 125 сл., 173, 465, см. также Магний, галиды
хромат 366
цианамид II — 121
цианиды II — 120 сл., 169
циклопентадиенил II — 124
электродный потенциал 206
этоксид II — 118
Магнико II — 333
Магнитная восприимчивость II — 335
Магнитные свойства II — 335 сл.
Магнитный момент
атомного ядра II — 555
электрона 224; II — 337
Магниты, постоянные II — 333
Мажеф II — 344
Мазер II — 38
Макромолекулы 560
Малахит II — 244, 273
Малоновая кислота 513
Манганат(ы) 298, 306 сл.; II — 596
иои, заряды II — 519
— радиус II — 157
Манганин II — 254
Манганиты 305
Марганец (манган) II — 595
Марганец 238, 296, 299
аланат (алюмогидрид) II — 49
аллотропия 301
аналоги 238, 296—310
атом, ионизация 300
— радиус II — 147 сл., 450
— электронное строение 89, 227, 231, 238, 299 сл.
— электросродство II — 480
ацетат 304
ацетилацетонат 562
биохимическое значение 300
боранаты II — 26
бориды II — 9
валентность 302
в природе 296, 300, 567; II — 464
галиды 296, 297, 302 сл.; II — 451
гидрокарбонил 516, 642
гидроокиси 297 сл., 302, 511
двуокись 297, 302 сл., 351
— гидрат 305
— как катализатор 47, 304, 351, 539
дитионат 332
закись 297, 302
— гидрат 297, 302, 511
изотопы 299; II — 568
интерметаллиды II — 489
ион, гидратация II — 451
— парамагнетизм II — 337
— поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 131, 147 сл.
— спиновые переходы II — 446

Марганец
— энергия присоед. электроиа II—316
как катализатор 151
карбиды 534
карбоиат 303; II — 287
карбоинл(ы) 516 сл.; II — 26, 444
карбоинилгалиды 516
кислородиые соединиения 297
комплексы 454, 521 сл., 528, 554, 556, 642; II — 438, 449, 454, 505, 509, 521 сл.
маиганит 305
иадкислоты 310
иитрат 297, 303
нитрид 396
окислительно-восстаиовительные потенциалы 302
окислы 297, 302 сл.; II — 514
оксалат 302
оксогалиды 307 сл.
органические производные II — 500
открытие 299
перекисные соединиения 310
периодаты 305
поглощенне водорода 301
получеине 296, 300; II — 33
предельиодопустимая концеитрация в воздухе 300
применеиие 296, 596, 304; II — 205, 331
родаииды 527, 528; II — 454
свойства физические 296, 301; II — 474 сл.
— химическне 296 сл.; II — 229
селеиид 302
снлицид 588
соединиеиия, цветиость II — 289
спектр 74
сплавы 300, 303; II — 115, 254, 384
сульфаты 297, 303 сл.; II — 287, 516
сульфиды 302 сл., 324 сл.
сульфиты II — 521
титанит 654
физиологическое действие 300
фосфиды 444
цианиды II — 509, 521 сл.
цнклопеитадиенильные производиые 552
электропроводиость 301
Маргаиец(II) 297, 302 сл., 309, 324, 332, 396, 511, 527, 528, 588; II — 287, 289, 514, 516, 552
Марганец(III) 302 сл., II — 514
Марганец(IV) 47, 297, 298, 302 сл., 310, 325, 351, 588, 639
Марганец(V) 396
Маргаиец(VI) 298, 306 сл.
Марганец(VII) 298 сл., 308
Марганцовая кислота 298 сл., 308; II — 511
Марганцовнстая кислота 298, 305 сл.; II — 511
Марганцовистый ангидрид 297, 306
«Марганцовые» удобрения 300
Маргаицовый
ангидрид 297 сл., 302, 307; II — 289, 510 сл.
шпат 303
Мартеиовская печь II — 331
Мартеиовский процесс II — 330 сл.
Мартеисит II — 329
Масляная кислота 565
Масса
атома 19, 64 сл.
единицы измереиия 23, 82
земиого шара 36
покоя II — 558
частиц и скорость II — 557 сл.
Массикот 631
Массовое число 74
Масс-спектрограф II — 536
Масс-спектрометрия II — 540
Материалы
древиости II — 244
кислотоупориые II — 42
огиеупорные 591; II — 42
отбеливаиие 330
полупроводииковые см. Полупроводиики
полупроиицаемые 166
твердые II — 244
Машины холодильные 390
Медь(и) 11 сл., 15, 77; II — 210, 244—279
азиды II — 267, 273
алхимическое обозиачение 16
амальгамы II — 190
аммиакаты 384, 408 сл.; II — 262, 271, 419, 441, 459 сл.
аиалогии II — 244 — 279
атом, радиус II — 147
— сродство к электроиу II — 248
— электроииое строение 89, 227; II — 248
— электросродство II — 480
атомное ядро, деление II — 581
— — сечение захвата II — 565
ацетилид II — 270
биологическая роль II — 248 сл.
бромат II — 273
бромид, см. Медь, бромиды
валеитиость II — 245 сл.
ванадаты 488
в прнроде 146, 567; II — 244
выплавка II — 250 сл.
галиды 409; II — 156, 246 сл., 255, 258 сл., 262, 264, 271 сл., 285, 305, 312
гетерополикислота II — 433
гидриды II — 269
гидроазотистой кислоты соль II — 268
гидроокиси II — 246, 247, 258, 270 сл., 511
закись II — 258
изотопы II — 248
нитерметаллиды II — 56, 489
иодид, см. Медь, галиды
иои, гидратация 192; II — 451
— парамагнетизм II — 337
— поляризация II — 300 сл.
— раднусы II — 130 сл., 148 сл., 450
как каталнзатор 151, 348; II — 340
карбиды II — 270
карбоиаты II — 273
комплексы 384, 408 сл.; II — 247, 258, 262 сл., 271 сл., 279, 365, 419, 425, 430, 438, 441, 449, 459 сл., 505, 509, 517, 521 сл.
кристаллическая решетка II — 252, 474
нитраты II — 247, 273, 521
нитриды 396; II — 269
иитриты II — 273, 522
окислительио-восстановнтельные потеициалы II — 256, 270

Медь
окислы 350, 394; II — 246, 247, 257 сл., 270, 279, 510, 512, 514
оксалат(ы) II — 274
органические производные II — 493
очистка (рафинирование) II — 251
перекисные соединения II — 271
пернодат II — 273
перхлорат II — 273
поглощение водорода II — 484
полисульфиды II — 269, 274
применение 151, 325, 348; II — 205, 253, 340
рассеивание α-частиц 77
рентгенограмма II — 139
роданиды II — 265, 272
самородная II — 244, 249
свойства физические II — 244 сл., 252 сл., 474
— химические 54, 201, 202, 205, 207, 316, 417 сл.; II — 245 сл., 255 сл.
селениды II — 246, 269, 274 сл.
система Cu—Mg II — 56
спектр 74
сплавы 482, 628, 647; II — 62, 115 сл., 190, 245, 254
сульфаты 192, 442, 449; II — 53 сл., 267, 274, 290, 516, 517
сульфиды 194, 324; II — 246, 268, 274
сульфиты II — 267, 521
теллурид II — 269
тиосульфат II — 267
ферроцианид 166
физиологическое действие II — 246
фосфиды II — 270
фториды II — 279, 290, см. также Медь, галиды
хлорат II — 273
хлориды 192, 196, 208; II — 302, 451, 517, см. также Медь, галиды
цианиды II — 264, 272 сл.
черновая II — 250
штыковая II — 250 сл.
электродный потенциал 206
электропроводность II — 253

Медь(I) 396; II — 246, 257 сл., 262, 264 сл., 272 сл., 285, 302, 305, 510 сл., 517

Медь(II) 192, 194, 196, 208, 324, 442, 449; II — 53 сл., 156, 247, 255 сл., 270 сл., 290, 312, 433, 511, 514, 516

Медь(III) II — 278, 279
Межгалоидные соединения 277 сл.
Межкристаллитные включения II — 58
Межмолекулярные взаимодействия 102 сл., 106; II — 143
Мезоамерициаты II — 99, 100
Мезоатомы II — 554
Мезоиептунаты II — 100
Мезоны II — 554
Мезоперренаты 309
Мезоплутонаты II — 100
Мезорениевая кислота и ее соли 307, 309
Мезосфера 37
Мезоторий II — 534 сл.
Мезоурааты II — 99
Мел 146, 494; II — 159, 161, 178
Меламин 524
Мелинит 565
Мельхиор II — 254
Менделевий II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, электронное строение 227; II — 91
валентность II — 92, 110
изотопы II — 95, 574
синтез II — 569
Мергели II — 41
Меркаптаны 558
Меркураты II — 184, 195, 198 сл.
Меркуро (меркур) II — 595
Меркуроднфульминат 526
Метабисульфиты 330
Метабораты II — 7, 10 сл.
Метабориая кислота II — 6, 10, 511
Метаванадаты 483
Метаванадиты 488
Метагермаиаты 632
Метакремиевая кислота 593
Металл(ы) 9, 13, 54, 88; II — 464
алхимическое обозначение 16
амальгамы, см. Амальгамы
амиды 386, 397
атом(ы), размер 72; II — 474
второго периода 229
галиды 239, 250, 271
действие воды 115
— кислот 259, 316, 417, 449
доменный II — 319
защитные покрытия II — 38
имиды, см. Имиды
карбиды, см. Карбиды
карбонилы, см. Карбонил(ы)
каталитическая активность II — 413, см. также Катализ, Катализаторы
коррозия II — 342 сл.
кристаллические структуры 108, 110 сл.; II — 145, 147
— — нарушения 111
обработка 111
окисление 57
окислы 247, 378
отражение света II — 310
очистка (рафинирование) 203, 276 сл.; II — 251
переходные, см. Переходные металлы
платиновые, см. Платиновые металлы
поглощение водорода, см. Водород, поглощение
расплавы II — 489
растворенные в аммиаке 392
резка 535
ряд напряжений 202, 208
— по взаимной растворимости II — 490
— термоэлектрический II — 384
сварка 121
сверхпроводимость II — 475 сл.
свойства 109, 111, 296; II — 473
силициды, см. Силициды
сульфиды, см. Сульфиды
тугоплавкие 117
хромирование 369
щелочноземельные, см. Щелочноземельные металлы
щелочные, см. Щелочные металлы
электродные потенциалы 206
электропроводность II — 475 сл.
энергетические уроани 112
Металлический блеск II — 310
Металлическое состояние II — 471

Металличность 237
Металлография II — 55
Металлоиды 54, 57, 88; II — 464
  одновалентные 238, 270
  окисление 57, 247, 417
  оксиды 247
Металлургия
  древняя 11; II — 326, 489
  порошковая 371
Метальдегид 560
Метамышьяковая кислота 472
Метамышьяковистая кислота 464, 471; II — 511
Метан 159, 291, 344, 497 сл., 530 сл., 536, 552 сл., 546, 565, 595, 624; II — 300, 484 сл.
  гомологический ряд 536
Метаниобаты 485
Метанол 557 сл.
Метаплюмбаты 632
Метасиликаты 592 сл.
Метастабильное состояние 139, 143
Метастаннаты 632
Метасурьмянистая кислота 464
Метатанталаты 485
Метафосфаты 451 сл., 602
Метафосфимовые кислоты 461
Метафосфористая кислота 447; II —511
Метафосфорная кислота и ее соли 439, 450
Метеориты II — 325
Метил 530, 538, 547; II — 596
Метиламин 554, 555
Метилацетилен 534
Метилгипохлорит 557
Метилен 530, 547
Метилкарбиламин 554
Метилмеркаптан 558
Метиловый спирт 530, 557
Метилсиланы (метилгидриды) II — 498
Метод(ы)
  активностей 185
  алюмотермический 300
  вращающегося кристалла II — 138
  «кипящего слоя» 339 сл.
  молекулярных орбит (МО) 231 сл.
  МО—ЛКАО 232
  «объединенного атома» 232
  порошковый II — 138 сл.
  сопла II — 541 сл.
  физико-химического анализа II — 51, 57
  хроматографические 267
  электронографический II — 140 сл.
Метоний-ион 532
Микролит II — 38
Микролитовые резцы II — 38
Микрон 41
Микроскоп
  ультразвуковой 590
  электронный II — 142 сл.
Минерал, возраст, II — 534
Мираболит II — 216
Мицелла 610
Мишметалл II — 81
Многосернистый(ые)
  водород 325
  соли 324 сл.
Молекула(ы) 19—22, 95, 101 сл.
  абсолютная масса 64 сл.
Молекула
  активные 123, 129
  ассоциация 170
  атомность 105
  виды взаимодействия 103 сл.
  геометрическая форма 97, 98
  гетероядерные 232
  гомоядерная 232
  «гош»-форма 151
  двухатомные 87 сл., 99, 232
  деформация 102, 105
  диполь 96, 102; II — 300
  диссоциация II — 471 сл.
  ионизация 169, 170
  квадрупольные II — 303
  модель по Косселю 88
  многоатомные 97, 170
  неполярные 102, 103
  органические неиасыщенные 538
  ориентация 102, 169
  поляризация 95, 102, 105 сл.
  полярные 95, 102, 136, 169, 170
  понятие 20 сл., 216 сл.
  размер 64 сл.
  реакционная способность 129
  светорассеивание 613
  спектры 98 сл.
  строение 63 сл., 101, 231 сл.; II — 304
  структурные параметры 96 сл., 99
  сфера действия атома II — 143 сл.
  типы 94 — 101
  трехатомная 97 сл.
  цветность 192
  «четные» и «нечетные» 422
  четырехатомная 98
  энергия взаимодействия 104 сл.
  энергия средняя кинетическая 128
Молекулярно-атомистические представления 64, 212, 216 сл.
Молекулярность реакции 127 сл.
Молекулярные
  веса (молекулярные массы) 22—24, 167 сл.
  орбиты 232; II — 452
  сита 595
  соединения названия II — 597
  структуры II — 141 сл.
  формы II — 143 сл.
  энергетические уровни 232
  спектры 99
Молибдат(ы) 366, 374; II — 85, 309, 433
Молибден 311, 364, 368
  атом, ионизация 368
  — работа выхода электрона 370
  — радиус II — 147
  — электронное строение 89, 227, 311, 368
  — электросродство II — 480
  апетат 381
  бериллид II — 125
  борид II — 9
  бромид, см. Молибден, галиды
  валентность 365
  в природе 364, 368
  галиды 374 сл., 379 сл.; II — 428, 430
  гидрат окиси 376
  добыча 369
  изополисоли 372
  изотопы 368; II — 573
  иодид, см. Молибден, галиды

Молибден
иои, радиусы II — 131, 148
— поляризация II — 301
карбиды 534
карбоиилы 496, 515; II — 430, 444
комплексы 430, 454, 509, 515, 521 сл., 528, 554, 556, 593, 642, 650; II — 19, 430, 438, 449, 454, 505, 509, 521 сл.
кристаллическая решетка II — 474
многосериистый 381
иитриды 396
иитрозилпроизводиые 424
иитрохлориды 396
окислительно-восстановительиые потенциалы 371
окислы 365 сл., 369, 372, 376, 377; II — 510
оксогалиды 374, 376, 377, 379
оксосульфаты 374
оксосульфиды 375
органические производные II — 500
открытие 368
пассивироваиие 371
перекисиые соединиения 373
поглощеиие водорода 371
получение 365, 369
примеиеиие 369 сл.; II — 13
родаииды 528
свойства механические 365
— физические 364, 369; II — 474 сл.
— химические 365 сл., 369 сл.
снлициды 588
сплавы 369
сульфид 378; II — 13
физиологическое действие 368
фосфиды 444
фторид 376; II — 430, см. также Молибден, галиды
хлорид 375 сл.; II — 428, см. также Молибдеи, галиды
циаииды II — 430, 509, 522
Молибдеи(II) 381
Молибдеи(III) 379 сл., 396
Молибдеи (IV) 377 сл.; II — 13, 428
Молибдеи(V) 376
Молибдеи (VI) 365 сл., 369, 372 сл.; II — 430, 510
Молибдеиит 301, 364, 369
Молибденовая
кислота и ее соли 366 сл., 372; II — 511
синь 376
Молибдеиовые бронзы 376
Молнбдооловяиная кнслота и ее соли 631
Молибдофосфат кислый 452 сл.
Молоко, состав 150, 580
Моль 23, 66
Мольиые доли 160
Моляльиость 160
Моляризация 174
Моляриость 156
Моиельметалл II — 333
Моиогаллаи II — 68
Моиогерман и его гомологи 624, 641; II — 49
Моиокристаллы 628; II — 137
Моиоиадселеиоваи кнслота 364
Моноиадсериая кислота и ее соли 342
Моиоиадугольиая кислота и ее соли 509 сл.
Моиоиадфосфориая кислота 453
Моиотиоугольиая кислота 518
Монотропия II — 153
Моиофторофосфорная кислота 457
аигндрнд 456
Морфотропия II — 132
Мочевиа 510, 519, 543
Моющие средства 565 сл.
Мрамор II — 159, 161
Мумия II — 323
Муравьиная кислота и ее соли 562
Муравьиный спирт 562
Мусковит 594 сл.
Мыла 11, 540, 565 сл., 617
Мышьяк 350, 382, 462, 466, 469
аллотропия 467
аналоги 462—478
атом, ионизации 466
— радиусы 96; II — 147
— электроиное строеиие 89, 227, 234, 382, 466
— электросродство II — 480
белый 471
бромиды, см. Мышьяк, галиды
в природе 146, 462, 469, 567
галиды 466, 474 сл., 478
гидриды 470 сл., см. также Арсин и Мышьяковистый водород
гидроокись 464, 473, 475; см. также Мышьяковистая кислота
идеитификация 470
иодиды, см. Мышьяк, галиды
иои, поляризация II — 301
— радиусы II — 131, 148
комплексные соединения 431, 466, 474 сл., 593; II — 505
кристаллы, структура 467
иитриды 478
окислительно-восстаиовительные потеициалы 469
окислы 464, 471 сл., 480; II — 510
оксогалиды 475 сл.
органические производные II — 493, 499
получение 462; II — 251
примеиеиие 467; II — 253
радиус межмолекуляриого коитакта II — 143
родаинд 529
свойства окислительно-восстановительные 465
— физические 462 сл., 467; II — 474
— химические 463 сл., 469 сл., 478
селеииды 473
сульфид 287 сл., 465, 473 сл.
— гидрозоль 610 сл., 614, 617
теллуриды 473
тиокислоты 466, 474
физиологическое действие 463, 469
фториды 431, см. также Мышьяк, галиды
фтороиитрат 476
хлориды II — 64, см. также Мышьяк, галиды
циаииды 524
Мышьяк(III) 287 сл., 464 сл., 471, 473 сл., 478, 529, 610 сл., 614, 617; II — 64, 493, 499
Мышьяк(V) 431, 464 сл., 473, 475 сл., 480
Мышьяковая кислота и ее соли 465; II — 511 сл.

Мышьяковистая кислота и ее соли 464 сл., 471
Мышьяковистый
ангидрид 464, 471 сл.
водород 463, 470 сл.; II — 484 сл., 493
Мышьяковый ангидрид 464, 472; II — 510 сл.
Мюоний II — 554
Мюоны II — 552 сл.

Набухание 619
Надазотистая кислота 423 сл.
Надазотная кислота 433
Надантимонаты 473
Надбориые кислоты II — 11
Надванадаты 485
Надвольфраматы 373 сл.
Надкислоты 149, 310, 318, 342, 364, 373, 423 сл., 433, 453, 509 сл.; II — 11, 102
Надмолибдаты 374
Надниобаты 485
Надперекись(и) II — 119, 227 сл.
водорода 152
Надселеиистая кислота 364
Надсерная кислота и ее соли 149, 318, 342
Надсурьмяная кислота 473
Надтаиталаты 485
Надтеллуровые кислоты и их соли 364
Надтетрасульфаты 342
Надугольиая кислота и ее соли 509 сл.
Надурановые кислоты и их соли II — 102 сл.
Надфосфорная кислота и ее соли 453
Надхромовые кислоты и их соли 373
Наждак II — 33
Найлон 560
Накипь II — 163, 180
Напалм 618
Насосы вакуумиые II — 190
Натр едкий II — 213, см. также Натрнй гидроокись
Натрнй 65; II — 210, 216 сл., см. также Щелочиые металлы
азид II — 237
аланат (алюмогидрид) II — 49
алюминат II — 41
амальгамы II — 191, 223
амид 386, 397; II — 243
аминофосфат 460
аммиакаты II — 441
аитимонид 470
аргентиты II — 258
арсеиат 472
арсенид 470
атом, ионизация II — 217
— поляризацня II — 300
— радиусы 110; II — 146 сл.
— сродство к электрону II — 217
— фотохимическое возбуждеиие II — 222
— электроииое строеиие 76, 89, 227; II — 210, 217
— электросродство 94
— эиергетические уровии II — 217
аурат II — 276
Натрий
ацетат 199
ацетилиды 534
бериллат II — 117 сл.
бикарбонат 199 сл., 494, 508; II — 215, 239
бисульфат 347; II — 241
бисульфит 330; II — 241
бихромат 366, 369, 372
боранат (боргидрид) II — 8, 25 сл., 237
борид II — 243
бромат 282
бромид 185; II — 157, 214, 302, см. также Натрий, галиды
ваиадаты 483
ванадит 488
висмутат 465, 473
висмутид 470
вольфрамат 369
в природе 118, 146, 567; II — 210 сл., 218, 464
в цеолитах 595
галиды 65, 185; II — 212, 214, 231 сл., 285, 302 сл., 502 сл., 506
галлат II — 63
гафиат 649
гексагидроксоаитимонат 472; II — 231
гексаметафосфат 450 сл.; II — 180
гексафторометасиликат 408
германиат 632
германид 642
германил 642
гидразиииид 404
гидрид II — 25, 212, 237, 483
гидрокарбонат 199 сл.
гидроксомагиезат II — 118
гидроксоскандат II — 74
гидроиитрит 426
гидроокись 173, 194, 302, 449; II — 213, 229 сл., 511
— как осушитель 449
гидроперекись II — 227
гидросульфид II — 242
гидросульфит 332
гидрофосфат 199 сл.
гидрофтороборат II — 18
гипоборат II — 24
гипобромит 282
гипомангаиат 306
гипоиитрит 425
гипонитрит 425
гипореиат 306
гипофосфат вторичиый 447
гипохлорит 260
двуметасилнкат 592
дипиридил II — 243
дитноиит 332
диуранат II — 100
изотопы II — 571
иминодифосфат 460
иитерметаллиды II — 487 сл.
иодат 282
иодид 185; II — 157, 214, 300, см. также Натрий, галиды
иои, гидратация 210
— деформируемость II — 280
— полярнзации II — 300 сл.

Натрий
— радиус 110, 171; II — 130 сл., 146 сл., 150
— сольватацня 391, 558
кадмат II — 195
карбит II — 243
карбонат 196 сл., 494; II — 215, 239 сл., 517
комплексы II — 214, 225, 441
кремиефтористый 408
крнсталлнческая решетка II — 220, 474
купрат II — 279
купрнты II — 271
манганат 307
мезоуранат II — 99
метаборат II — 7, 10
метаванадат 483
метаванаднт 488
метаснликат 592 сл.
метафосфат 452
метилат 557
молибдат 374
надванадат 485
надвольфрамат 373 сл.
надперекнсь II — 227
надураиат II — 103
никелаты II — 368
ннобаты 488
интрат 151, 418; II — 89, 214 сл., 382, 518
нитрид II — 243
интрнлотрнфосфат 460
нитрит 387, 416, 423; II — 238
нитрозилпроизводное 424
нитропруссид II — 372
обиаружеиие 472; II — 221
озоиид II — 228
окислнтельно-восстаиовнтельный потеицнал II — 225
окнсь II — 212 сл., 229, 510, 512 сл.
оксалат 564
оксиацетиленнд II — 226
органическне пронзводные 557, 565; II — 225 сл., 243, 493
ортованадат 483
ортотеллураты 363
открытие II — 216
перборат II — 11 сл.
перекнсь 149; II — 213, 226 сл.
пернодаты 305
перкарбоиат 509
перксеиат 245
пермаигаиат II — 239
перреиат II — 307
перхлорат 264; II — 238
пнрованадат 483
пнроваиадит 488
пнросульфат 336, 341; II — 241
пнросульфнт 330
пнросульфофосфат 458
пнрофосфат 451
пнрофосфит 447
плюмбнт 633
полисульфиды II — 242
полителлуриды 358
полнфосфаты 451
полоиид 359
получеиие II — 219
прнмеиеиие 449; II — 223
Натрий
пруссиды II — 371 сл.
растворнмость в жндком аммиаке 391 сл.
ренат 307
реиногндрид 309
реинт 305
свойства физические 65, 109; II — 211 сл., 220 сл., 474
— химнческие 115, 539; II — 211 сл., 229 сл.
селеинт 363
селеиоселенат 361
селеиосульфат 361
снликат 584, 593, 597 сл.
снлицид II — 243
снстемы Na—Cs II — 224
— Na—K II — 224
— Na—Pb II — 224
скандат II — 74
сплавы 628; II — 223
станиат 622, 629, 632 сл.
станицл 642
стаинит 633
сульфат(ы) 151, 157 сл., 163, 182, 209, 635; II — 216, 241
— двойиые II — 84, 89, 176, 374
сульфнд 324; II — 212, 242
сульфит II — 241
теллурид 358; II — 242
тетраборат II — 6, 11
тетраметафосфат 452
тиоаурат II — 278
тиогаллат II — 66
тиоиидат II — 66
тиокарбоиат 518 сл.
тиометаборат II — 13
тиоселеиат 361, 363
тиосульфат 315, 334
тнофосфат 458
тнофосфит 458
тиохромнт 379
тнтанит 654
трнметафосфат 450
трисериой кислоты соль 341
трнфосфориой кислоты соль 452
трифторацетат 563
ураиат II — 99
феррит II — 367
фосфаты 440, 449
фосфнды 441; II — 243
фосфитофосфат 448
фосфиты 439, 446
фотоэлектрическая чувствительность II — 222
фтораурат II — 277
фториды 87 сл., 94 сл., 241, 306, 331, 337, 638; II — 102, 156, см. также Натрий, галиды
фторогаллат II — 65
фтороплатииат II — 406
фторосиликат 603
фтороталлат II — 65
фторпнросульфат 341
хлорат 261, 282
хлораурат II — 248
хлорнд 249; II — 214, 218
— крнсталлнческая структура 109; II — 129, 132, 137, 150, 157, 231, 302, 305 сл., 566
— растворы в аммнаке 391

Натрий
— — в воде 151, 157 сл., 167 сл., 168, 171, 185; II — 214, 234
— — в перекиси водорода 151
— — в спиртах II — 234
— свойства физические II — 219, 230 сл., 285, 300, 465, 504
— электролиз 254; II — 219, 230 сл.
хлорит 263
хлорсульфонат 335
хранение II — 223
хромат 366, 369, 372
церат II — 88
цианид 496, 521; II — 25
цианоплатинит II — 396
циикаты II — 184, 193, 195
Нашатырный спирт 384, 385, 393
Нашатырь 393
Негатив II — 261
Нейзильбер II — 254
Нейтрализация 56, 191, 194
Нейтральная среда 186 сл.
Нейтрино II — 553 сл., 548
Нейтрон(ы) 73; II — 547 сл., 569
быстрые II — 562 сл., 585
замедление II — 562 сл., 565, 578, 584
«запаздывающие» II — 582
захват II — 565
использование II — 566
медленные II — 563, 566
обнаружение II — 566
образование II — 562
«размножение» II — 563
реакции с атомными ядрами II — 562 сл.
сила стяжения с протоном II — 557
тепловые II — 562
Нейтронография II — 566
Неметаллы 57, см. также Металлоиды
Неодим II — 78, 80, см. также Лантаниды
антимонид II — 86
арсенид II — 86
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 78, 80
бориды II — 86 сл.
висмутид II — 86
галиды II — 83, 89, 90
гидроокись II — 83
изотопы II — 80, 573
иодат II — 85
ион, эффективный радиус II — 149
карбонат II — 85
комплексы II — 89, 521
нитраты II — 521
нитрид II — 86
окись II — 82
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
радиоактивность II — 551
роданид II — 84
свойства II — 81 сл.
силицид II — 86
сульфат II — 84
сульфид II — 86
фосфид II — 86
циклопентадиенильные производные II — 87
Неодим(II) II — 90
Неодим(III) II — 82, 83, 86
Неодим(IV) II — 89
Неон 42, см. также Инертные газы
атом, главное квантовое число 84
— деформируемость II — 280
— ионизация 84
— поляризация II — 300
— сродство к электрону 120
— электронное строение 76, 89, 227
атомные ядра, энергии связи II — 550
в природе 42
гидрид II — 485
изотопы 77; II — 537
ион, радиус II — 131 сл.
критические давление и температура 44
применение 46
растворимость в воде 43, 45
свойства физические 42 сл., 141
Неоновые трубки 46
Неорганические соединения II — 296 сл., см. также Вещество
изомеры II — 592
ковалентные II — 592
молекулярные II — 597
номенклатура II — 590—599
полимерные II — 598
формулы II — 591—594
цепеобразные II — 592 сл., 597
циклические II — 592 сл., 597
Нептунаты II — 93, 99
Нептуний II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, электронное строение 227; II — 91, 94
валентность II — 92 сл., 99 сл., 105
галиды II — 101 сл., 104, 106, 107, 109, 313
гидрид II — 97 сл.
гидроокись II — 93, 99, 106, 511
изотопы II — 95, 574
ионы, эффективный радиус II — 149
карбиды II — 110 сл.
карбонаты II — 104 сл.
комплексы II — 100, 104 сл., 505
нитрид II — 110 сл.
окислительно-восстановительные потенциалы II — 98
окислы II — 93, 99, 104, 105, 110
оксалат кислый II — 104
оксогалиды II — 104
оксонитраты II — 104
парамагнетизм II — 338
перекисные производные II — 108
получение II — 96, 568
радиоактивный ряд II — 574 сл.
свойства II — 92, 96, 474
силицид II — 111
сульфид II — 108, 109
фосфид II — 111
циклопентадиенилхлорид II — 108
Нептуний(II) II — 110
Нептуний(III) II — 94, 108 сл., 109, 313
Нептуний(IV) II — 105 сл., 111
Нептуний(V) II — 104 сл.
Нептуний(VI) II — 93, 99, 101 сл., 511
Нептунил II — 93, 100, 105
Нефелин 594
Нефрит 594
Нефть 572, 578 сл.
Неэлектролит(ы) 171
Никелаты II — 368

Никелирование II — 321
Никелиты II — 357
Никель II — 318, 325
аллотропия II — 334
амальгамы II — 342
амид II — 362
аммиакаты II — 149, 364, 441 сл., 460
антимониды II — 341
арсениды II — 316, 341
атом, работа выхода электрона II — 334
— радиус II — 147, 334
— электронное строение 89, 227; II — 318, 325
— энергетические уровни 228
ацетат II — 362
ацетилацетонат II — 365 сл.
бориды II — 341
бромид, см. Никель, галиды
валентность II — 321, 322, 324, 357, 381
в природе 118; II — 318 сл., 325, 326, 363
выплавка II — 333 сл.
галиды II — 357 сл., 507
гексафторид II — 377
гидрокарбонилы II — 350
гидроокиси II — 321 сл., 357, 368, 511
диметилглиоксимат II — 365
дипиридильное производное II — 356
закись II — 321, 357
изонитрильные производные II — 355
изотопы II — 325
интерметаллиды II — 341, 487
иодид, см. Никель, галиды
ион II — 322
— гидратация II — 451
— поляризация II — 300, 301
— радиус II — 148, 450
карбид II — 340 сл.
карбонаты II — 287, 362 сл., 517
карбонил II — 345, 444
карбонилцианиды II — 356
как катализатор 497, 501; II — 340
кислородные соединения II — 376
комплексы II — 149, 350, 355 сл., 361 сл., 370, 375, 376, 438, 441 сл., 447, 449, 450, 459, 505, 509, 517, 522
кристаллическая решетка II — 474
молекулы двухатомные II — 335
нитрат II — 362, 518
нитриды II — 341
нитрильные производные II — 366
нитриты II — 362, 522
нитрозильные производные II — 352, 354 сл.
нитрозогалиды II — 355
окислительно-восстановительный потенциал II — 366
окислы II — 321, 323, 357, 367, 419, 514
оксалат II — 363
органические производные II — 354
отделение от кобальта II — 358
открытие II — 325
отражение света II — 310
парамагнетизм II — 337
пентадиенилы («цены») II — 356
перекись II — 376
перхлорат II — 362
пирофорность II — 340
поглощение водорода 119
Никель
получение II — 320
применение 419, 497, 501; II — 52, 253 сл., 319, 333, 340
роданид II — 361
Рэния II — 340
сверхкомплексы II — 443
свойства, физические II — 320, 334 сл., 474, 475
— химические II — 320 сл., 340 сл., 381
селенид II — 363 сл.
силициды II — 341
скелетный II — 340
спектр 74
сплавы II — 52, 254, 255, 333
сульфаты II — 287, 363, 516 сл.
сульфиды II — 363, 364, 376 сл.
теллурид II — 363 сл.
тетракарбонил II — 349 сл., 496
физиологическое действие II — 326
фосфиды II — 341
фторид II — 370, см. также Никель, галиды
хлорид II — 451, см. также Никель, галиды
цианамидные производные II — 355
цианиды II — 355 сл., 359 сл.
циклопентадиенильные производные II — 365 сл., 375
Никель(I) II — 356
Никель(II) II — 321 сл., 355, 357 сл., 361 сл., 376 сл., 511
Никель(III) II — 323, 368, 370, 375
Никель(IV) II — 376
Нильсборий 481
Нимоник II — 333
Ниобаты 480, 484 сл., 488
Ниобиевый ангидрид 484
Ниобий 382, 478, 481
аланат (алюмогидрид) II — 49
атом, ионизация 481
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227, 234, 481
— электросродство II — 480
борид II — 9
бромат II — 431
валентность 479 сл.
в природе 479
галиды 480, 485 сл., 489 сл.; II — 313, 429
гидрид 482
гидроокиси 484, 485; II — 511
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 131
карбиды 534
карбонильные производные 517
комплексы 480, 486, 487, 528, 556
кристаллическая решетка II — 474
нитриды 487, 490
нитрилгалиды 487
окислительно-восстановительный потенциал 483
окислы 480, 484, 487, 491; II — 510
оксоборид II — 9
оксогалиды 486 сл.
оксонитраты 485
оксонитрид 487
оксороданиды 527
оксосульфаты 485

Ниобий
оксофосфаты 485
органические производные 557; II — 500
открытие 481
перекисные соединения 485, 487
поглощение водорода 479, 481 сл.
получение 479, 481
применение 482
роданиды 527, 528
свойства физические 479, 481, 482; II — 474, 475
— химические 479, 481 сл.
селениды 489 сл.
силициды 588
сплавы 482
сульфиды 489 сл.
теллуриды 489 сл.
фосфат 485
фосфиды 490
циклопентадиенильные производные 552
Ниобий(II) 487, 491
Ниобий(III) 490; II — 431
Ниобий(IV) 486, 487 сл.
Ниобий(V) 480, 484 сл.; II — 313, 429, 511
Нитинол II — 333
Нитрамид 431
Нитрат(ы) 157 сл., 163, 297, 303, 418, 464, 472, 623, 636 сл., 651; II — 12, 34, 47, 66, 72 сл., 121 сл., 153, 161, 174 сл., 184, 201 сл., 214 сл.; 247 сл., 263 сл., 273, 372 сл., 418, 426, 517 сл., 596
безводные II — 521
восстановление II — 193
диссоциация 182
ионы, гидратация 210
— деформируемость II — 281
— протонное сродство 179
— радиус II — 148, 157
— эффективные заряды II — 519
комплексные II — 84, 89, 100, 103, 107, 175, 278, 324, 362, 398, 404, 408, 518, 521, 522
кристаллогидраты II — 518
окислительно-восстановительная реакция 292
применение 418
разложение 418
растворимость в аммиаке 391
— в воде 557; II — 172, 518
— в фтористом водороде 247
Нитратоаураты II — 278
Нитрид(ы) 383, 396 сл., 478, 487, 490, 529, 553, 591 сл., 640, 649; II — 14, 48, 64 сл., 73, 77, 86, 111, 116, 125, 139, 168 сл., 196, 206, 242 сл., 269 сл., 341, 374, 522, 595
полученне 386, 396
свойства 386
смешанные II — 13
теплота образования II — 160
Нитрилотрисульфоновая кислота 398 сл.
Нитрилотриуксусная кислота 564
Нитрилотрифосфаты 460
Нитрилы 520, 553 сл.; II — 366
Нитрит(ы) 383, 416, 418, 423; II — 238, 265 сл.
ион II — 157
Нитрит(ы)
комплексные II — 202, 273, 362, 398, 403, 408, 421, 522
разложение 292
Нитрификация 434
Нитро (нитр) 565; II — 595
Нитробактерин 434
Нитробензол 565
Нитрогенилы II — 394
Нитроглицерин 558, 565
Нитроза 340
Нитрозамид 423
Нитрозил(а) производные 414, 421, 424 сл., 429, 431, 653; II — 18, 45, 352 сл., 375, 407, 596
Нитрозилсерная кислота 424
Нитрозобактерии 434
Нитрозогалиды 391, 396, 414, 421, 424, 653; II — 45, 354, 407
Нитрозогидроксиламинсульфонаты 424
Нитрозо-группа II — 353 сл.
Нитрозокарбонилы II — 353 сл.
Нитрозонитраты II — 408
Нитрозония-ионы 424
Нитрозосоединения 421, 429
Нитрозоцианиды II — 408
Нитрометан 565
Нитрон 560
Нитроний-ион 428
Нитронил(а) производные 428, 430 сл.; II — 18, 19
Нитропруссид II — 372
Нитросоединения органические 565
Нитроформ 565
Нихром II — 333
Нобелий II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, электронное строение 227; II — 91
валентность II — 92, 110
изотоп II — 95
радиоактивность II — 574
Номенклатура II — 590—599
кислот 55
окисей 54 сл.
оснований 55
солей 56
Нонан 536
Нормальные условия 23
Нормальный вес 175, 181
Нуклеофильное замещение 546
Нуклон(ы) 73; II — 549, 554, 557
Ньютон 24

Облако(а) 144
дождевое 139
космического вещества 573, 574
электронное, см. Электронное облако
Обогащение руд II — 251
«Огненный нож» II — 37
Огнетушение сухое II — 239
Огнетушители 509
Озон 50—54
агрегатные состояния 50
взрывоопасность 53 сл.
в природе 50, 52
критические давление и температура 52
молекула, ионизация 322
— распад 53
— структура 230

Озон
— ядерное расстояние 96
обнаружение 303
окислительная способность 51, 54, 282
получение 50, 52
применение 54
растворимость 52
свойства магнитные II — 336
— физические 50, 52
— химические 51
физиологическое действие 52
Озонатор 50
Озонид(ы) II — 228 сл., 596
Озонирование воды 135
Озоно II — 596
Окалиин II — 345
Окисление(ия) 286
степень 286, 291
Окислители 51, 148, 251, 252, 286 сл., 291, 293
Окислительно-восстановительные процессы и флогистонная теория 291
Окислительные свойства II — 309
Окислительный вес иормальный 291
Окислительный эквивалент 291
Окислы (оксиды, окиси) 54 сл.; II — 509—516
взанмодействне с водой II — 511
гидраты II — 509—516
металлов 211, 247 сл., 378, 394; II — 170, 357, 514
металлоидов 247 сл.
иерастворимые в воде II — 315
теплота образования II — 513 сл.
тугоплавкие II — 105
характеристичные II — 510 сл.
цветность II — 289
Оксалат(ы) 302, 564, 638, 651; II — 85, 172, 175, 265, 383, 390, 399, 403 сл., 408, 411
комплексные II — 76, 100, 107, 122, 203, 274, 363, 373
Оксиацетилиды II — 226
Оксигенит 49
Оксид II — 595, см. Окислы
Оксиликвит 35
Оксилит II — 227
Оксо(окс) 55; II — 595
Оксобориды II — 9
Оксогалиды 283 сл., 306 сл., 310, 369 сл., 374 сл., 486 сл., 602, 634 сл.; II — 15, 46, 65, 74 сл., 83 сл., 409, 411, 564
Оксокарбиды II — 49
Оксониевые соли 264, 411, 475; II — 15
Оксоний-ион 178, 210, 411, 558; II — 148, 490, 555, 596
Оксоиитриды 396, 399, 487, 592
Оксонитротрифториды 431
Оксороданиды 527
Оксосульфаты 374, 485
Оксосульфиды 375; II — 76
Оксофосфаты 485
Оксофтороборная кислота и ее соли II — 15
Оксоциан 526
Октан 536
Октановое число 579
Октаэдр II — 134 сл.
Оленновая кислота 565
Олеум 318, 341, 342
Олнвин II — 114
Олифа 639
Олово 492, 620, 624
азиды 635
алаиат (алюмогидриды) II — 49
аллотропия 626 сл.
алхимическое обозначение 16
амальгамы II — 190, 191
арсеиид 640
атом, ионизация 625
— радиус II — 147
— электроиное строение 89, 227, 492, 624 сл.
— электросрóдство II — 480
атомное ядро, сечение захвата II — 565
ацетаты 623, 636
бораиат (боргидрид) II — 26
валентность 620
в природе 620, 625
галиды 241, 413, 622, 623, 629, 633 сл., 637 сл.; II — 429, 508
— комплексные 635, 637 сл.
— смешанные 634
гидриды 624; II — 484 сл.
гидроокиси 621 сл., 631, 633; II — 511
диаграмма состояиия 626
добыча 628
изотопы 624; II — 537
имиды 397, 640
интерметаллиды II — 341, 487 сл.
ионы, поляризация II — 301
— радиус II — 130 сл., 148, 149
комплексы 622 сл., 631 сл.; II — 149, 275, 347, 505, 517
координиационные числа 642
магнитиая восприимчивость II — 336
нитраты 629, 636; II — 521
иитриды 640
окислительно-восстаиовительные потенциалы 630
окислы 149, 621, 630, 631, 645; II — 43, 510
оксалат 638
оксогалиды 634 сл.
открытие 624
перекисные соединиения 633
получение 620
прнмеиеиие 628, 630
регенерация 629
роданиид 635
свойства физнческие 141, 620, 625 сл.; II — 474, 475
— химические 620 сл., 629 сл.
селениды 639
сплавы 469, 628; II — 62, 190, 254
субгалиды 637
сульфаты 623, 635, 638; II — 517
сульфиды 623 сл., 639
теллурид 639
фосфиды 640
фтороборат II — 18
цветиость соединиений II — 289
циклопентадиенильные производные 640
электродный потенциал 206
Олово(II) 149, 621, 623 сл., 629 сл., 633, 637 сл., 645; II — 289, 510, 511
Олово(IV) 622 сл., 632, 635 сл., 639, 641; II — 484, 486, 511, 521
Оловогалоидоводородные кислоты и их соли 635

«Оловянная соль» 637
«Оловянная чума» 627
α- и β-Оловянные кислоты 631 сл.
Оловянный камень 625
Омыление 540
Опал 593
Опалесценция 608, 613
Оптика волоконная 599
Опыты
Гей — Люссака 22
Ломоносова 17
Перрена 64, 66
Резерфорда 68 сл., 73
Склодовской-Кюри 67
Орбитали 544
вырожденные II — 448
направленность 544
перекрывание 544 сл.
Орбиты
связывающие и разрыхляющие 232
электронные 80, 81
Органическая химия 535, 543
Органические соединения 535—569
галоидопроизводные 538
высокомолекулярные, разложение 547 сл.
кислоты 562 сл.
комплексные II — 386, 394 сл., 399, см. также Комплексы
методы получения 569
окислительно-восстановительные реакции 292
свойства физические 547
синтез в природе 574
с открытой цепью 536
теплота сгорания 545 сл.
фторирование 278
хлорирование 250
циклические 536
энергия связи 546
Орлон 560
Ортоарсенит 471
Ортоборная кислота II — 6, 7
Ортованадаты 483
Ортоводород II — 470
Ортогелий II — 471
Ортогерманаты 632
Ортоиодат-ион
в комплексах II — 279
эффективные заряды II — 519
Ортоиодная кислота, производные II — 279
Ортоклаз 584, 585; II — 156
Ортокремиевая кислота 173, 593, 606
Ортомышьяковистая кислота 471
Ортониобаты 485
Ортоперренаты 309
Ортоплюмбаты 632
Ортопозитроний II — 552 сл.
Орторенаты 307
Орторениевая кислота 309
Ортосиликаты 594; II — 203, 307
Ортостаннаты 632
Ортотанталаты 485
Ортотеллураты 362, 363; II — 279
Ортотеллуровая кислота 362; II — 279
Ортоугольная кислота, эфир 606
Ортофосфаты 451, 602
Ортофосфорная кислота 439
Осадки
аморфные II — 133
Осадки
атмосферные 144
кристаллические II — 133
Осаждение 193 сл.
Осветительный состав II — 116
Осматы II — 379 сл., 411
Осмиаматы II — 413
Осмиамовая кислота II — 413
Осмиевая кислота II — 379, 411, 511
Осмий II — 318, 377, 381
аммиакаты II — 385, 390, 391, 402, 411
атом, ионизация II — 581
— радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 318, 381
ацетилацетонат II — 404
бориды II — 384
валентность II — 379 сл.
в природе II — 377
галиды 517; II — 390 сл., 400, 405, 406, 409 сл., 430
гидроокиси II — 405
дипиридильные производные II — 394, 402
изотопы II — 381
ион, эффективный радиус II — 148
карбид II — 384
карбонилгалиды II — 387, 391 сл., 401
карбонилгидриды II — 387, 391 сл.
карбонилы II — 386, 395, 444
кислоты II — 411
комплексы II — 385, 386, 390, 394 сл., 400, 402 сл., 407 сл., 411, 413, 505, 509, 517, 522
кристаллическая решетка II — 474
нитриты II — 403, 522
нитрозогалиды II — 407
нитрозоцианиды II — 408
окисление II — 383
окислительно-восстановительные потенциалы II — 404, 412
окислы II — 380, 404, 406, 411 сл., 511, 512
оксигалиды II — 406, 410 сл.
открытие II — 381
свойства физические 109; II — 377 сл., 382, 474, 475
— химические II — 378, 381 сл.
силициды II — 384
сплавы II — 384
стоимость относительная II — 382
сульфиды II — 404 сл.
сульфиты II — 408
фосфид II — 384
фосфиновые производные II — 386, 402
цианиды II — 397, 402 сл., 509
циклопентадиенильное производное II — 399
этилендиаминовые производные II — 402, 409 сл.
Осмий (нульвалентный) II — 385, 386
Осмий(I) II — 387 сл., 390
Осмий(II) II — 391, 394 сл., 399
Осмий(III) II — 400 сл.
Осмий(IV) II — 400, 404 сл., 411
Осмий(V) II — 409 сл.
Осмий(VI) II — 379, 410 сл., 430
Осмий(VII) II — 380, 412
Осмий(VIII) II — 380, 406, 412 сл., 511, 512
Осмила гидроокись II — 411

Осмильная группа II — 411
Осмос 164 сл.
Основание(ня) 55, 411
диссоциация 172, 173, 175, 186
«жесткие» и «мягкие» II — 300
кислотность 55, 172
номенклатура 55
определение по Льюису II — 300
— по протонной теории 179
— по теории электролитической диссоциации 172
сила 186
Осиовность кислот 55, 172
Осушители 449
Осушка газов 316, 338, 439
Отбеливание 152, 330
Охлаждение
кривые II — 51 сл.
скорость II — 51
Охра II — 323
Оцинковывание II — 188, 321, 343
Очистка
веществ 60, 163
воды II — 163 сл.
газов 612, 619 сл.
глубокая 62
лабораторной посуды 308
металлов 203, 276 сл.
ртути II — 188

Палеотермометрия II — 544
Палладиевая чернь II — 393
Палладий II — 318, 377, 381
азид II — 391
аммиакаты II — 393 сл., 398, 409
атом, ионизация II — 381
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 318, 381
— энергетические уровни 228
ацетат II — 399
ацетилацетонат II — 399
ацидо-комплексы II — 505
бориды II — 384
валентность II — 378, 381
в природе II — 377
галиды II — 390 сл., 401, 405
гидроокись II — 390, 405
диметилсульфоксидные соединения II — 399
изонитрильные производные II — 396
изотопы II — 381
интерметаллиды II — 487
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 148
— спиновое состояние II — 446
как катализатор 501; II — 380
карбонильные производные II — 387 сл., 392
комплексы II — 379, 385 сл., 392—399, 405, 408, 409, 454, 456, 459, 505, 509, 521, 522
кристаллическая решетка II — 474
нитраты II — 378, 398, 408, 522
нитриты II — 398, 522
нитрозогалиды II — 391, 407
нитрозонитраты II — 408
окислительно-восстановительные потенциалы II — 390, 404
окислы II — 390
оксалаты II — 399
органические производные II — 386, 394 сл., 399
открытие II — 381
отражение световых лучей II — 384
очистка II — 393
перхлорат II — 398
поглощение водорода 119, 268; II — 382 сл.
— кислорода II — 383
— этилена II — 383
получение II — 382
применение 501; II — 380, 384
роданиды II — 397
свойства физические II — 377 сл., 382, 474 сл.
— химические II — 378 сл., 381 сл.
селенат II — 398
селенид II — 399
силициды II — 384
серосодержащие производные II — 398 сл.
стоимость относительная II — 382
сульфаты II — 398
сульфиды II — 398
сульфиты II — 398, 521
теллурид II — 399
фосфиды II — 384
хлориды 519; II — 378 сл., 390 сл., 398, 405, 509, см. также Палладий, галиды
цианиды II — 385, 397, 408, 509
Палладий (нульвалентный) . II — 385, 387
Палладий(I) 378 сл.
Палладий(II) II — 391 сл., 397 сл.
Палладий (III) II — 401
Палладий(IV) 512; II — 404 сл.
Пальмитиновая кислота 564 сл.
Пароводород II — 470
Парагелий II — 471
Паральдегид 560
Парамагнетизм II — 335 сл., 447
Парапозитроний II — 553
Парафин 579
Параформ 560
Парациан 522
Партиций 369
«Паузы» 37
Пеноалюминий II — 36
Пеностекло 599
Пентабораи и его производные II — 21, 25, 29
Пентадекан 536
Пентаконтан 536
Пентан 536
Пентаниобаты 484 сл.
Пентатионаты 332
Пентафторселеновая кислота 364
Пентафтортеллуровая кислота и ее соли 364
Пентландит II — 319
Пептизация 611, 619
Пербораты II — 11 сл.
Перброматы 273, 283
Пергамент II — 199
Перегонка 59
фракционная 383
метод «мгновенной многоэтажной дистилляции» 147

Перекись(и) 147 сл., 266, 289, 342 сл., 373, 395, 433, 453, 559; II — 119, 171 сл., 195, 213, 226 сл., 376, 515 сл.
Перекись водорода 147—152
в природе 147
восстановительный распад 149, 152, 289, 292
гидрат 152
диссоциация 176, 187
катализаторы разложения 151
количественное определение 152
кристаллизационная 453
молекула, строение 151
окислительная активность 293
окислительно-восстановительные потенциалы 293
окислительный распад 149, 289, 292
получение 148, 150, 342
применение 148 сл., 152
растворы 150 сл.
свойства кислотные 149
— физические 148, 150 сл.
— химические 148 сл., 259, 342
соединения с перекисью натрия II — 227
сольваты 453, 510, 633; II — 12
хранение 150
Перекристаллизация 163; II — 126
Перенапряжение
водорода 209
при электролизе 209
Переходное состояние 129
Переходные металлы
высокоспиновое состояние II — 445 сл.
ионы, гидратация II — 451
комплексы II — 445 сл.
низкоспиновое состояние II — 445 сл.
окислы II — 514
среднеспиновое состояние II — 446
электронные орбитали II — 448
Периклаз II — 117
Период полураспада II — 529, 533 сл., 567
Пернодат(ы) 273, 284, 305
иои II — 157
Периодическая система элементов 26, 44, 212—237; II — 463
группа(ы) 221, 222, 225
— вторая II — 112—209
— емкость 225
— первая II — 210—317
— пятая 382—491
— седьмая 238—310
— третья II — 5—11
— триад II — 318—462
— четвертая 492—657
— шестая 311—381
Менделеева 212—218
место водорода 235 сл.
открытие закона 25
переходные элементы 231
периоды 221
по Бору 222 сл.
по Вернеру 219 сл.
по Некрасову 4, 236; II — 4
подгруппа(ы) 222, 226
— азота 382
— бериллия II — 112
— бора II — 5
— брома 238, 270—285
— ванадия 382, 478—491
— галлия II — 59—71
Периодическая подгруппа
— галогенов 238
— германия 492, 620—643
— инертных газов 42—47
— марганца II — 210, 244—279
— меди II — 210, 244—279
— мышьяка 382, 462—478
— селена 311, 351—364
— скандия II — 5, 71—78
— титана 492, 643—657
— углерода 492
— хрома 311, 364—381
— цинка II — 112, 182—209
— щелочноземельных элементов II — 112, 159—181
— щелочных металлов II — 210—243
семейство актиноидов 235; II — 91—111
— железа II — 318—377
— лантанидов 235; II — 78—91
— осмия II — 318
— платиновых металлов II — 318, 377—413
— рутения II — 318
структура 221—233
элементы аналоги 22, 233—237
Периодический закон Д. И. Менделеева 25; II — 463—522
Перкарбонаты 509 сл.
Перксенаты 245
Перлит II — 329
Перлон 560
Пермаллой II — 333
Перманганаты 289 сл., 298 сл., 304, 307 сл., 391; II — 239
Пермутиты II — 181
Перитриды II — 168
«Пероксид» 150; II — 596
Пероксо 150; II — 596
Перренаты 299, 303, 309; II — 307
Перрутенаты II — 412
Персоль 510
Персульфат(ы) 318, 342
Пертехнетаты 299, 309
Перхлорат(ы) 179, 210, 253 сл., 263 сл., 309, 385, 394; II — 12, 47, 66, 122, 148, 157, 175, 202, 231, 238 сл., 265 сл., 273 сл., 281, 362, 368 сл., 398, 519, 596
Перхлорнламин 399
Перхлорилфторид 265
Пески зыбучие 618
Песок 583, 585
золотой II — 244
золотоносный 154; II — 249
монацитовый II — 80, 95
Печь(и)
восстановительная II — 328
вращающаяся II — 178 сл.
выплавка алюминия II — 35
— железа и стали II — 319, 328, 331
— цинка II — 187
доменная II — 319, 328
мартеновская II — 331
обжига известняка II — 162
отражательная II — 251
производства карбида кальция 533
— цемента II — 178 сл.
«сжигания воздуха» 427
— пирита 339 сл.
тунельная II — 43
футеровка 591; II — 42

Печь(и)
цианамидная 389
шахтная II — 162
электрическая, дуговая и индукционная II — 332
Пигменты 639
Пикнометр 61
Пионы II — 551, 554
Пиридин 556
аналоги 556 сл.
в комплексах 243, 282, 285, 556 сл., 559, 591, 601 сл., 636, 655 сл.; II — 51, 78, 91, 126, 167, 243, 356, 365, 394, 402, 408
Пиридиний-ион II — 18
Пирит 312, 317, 325, 339 сл.; II — 61, 363
Пированадаты 483
Пированадит 488
Пирографит 505 сл.
Пироксилин 432
Пиролюзит 296 сл., 303 сл.
Пирометаллургия II — 252
Пиромышьяковая кислота 472
Пироселеновые кислоты и их соли 363
Пиросернаи кислота 318, 341
Пиросернистая кислота 330
Пиросериофосфорная кислота 458
Пиросульфаты 318, 336, 341 сл.
Пиросульфиты 330
Пиросульфофосфаты 458
Пиротехника 9
Пиротехнические составы II — 175
Пирофераль II — 332
Пирофосфаты 450 сл., 602
Пирофосфиты 447
Пирофосфористая кислота 447
Пирофосфорная кислота 439, 450
Пирохромофосфорная кислота 458
Питание
растений 48
человека 580
Плавиковая кислота 240 сл., 248, см. также Фтористоводородная кислота
Плавкость вещества и поляризация II — 285
Плавление
никогруэнтное II — 55
конгруэнтное II — 55
температура 42, 59, 62, 107 сл.
точка 42
теплота 44
Плавни II — 177
Плазма 427; II — 224, 587
Плазиотрои 427
Пламя
водородио-хлорное 257
кислородно-ацетиленовое 48
окиси углерода 512
окрашивание медью II — 253
— роднем II — 159 сл.
— щелочнозем. метал. II — 159 сл.
— щелочными металлами II — 221
температура 48, 522
циана 522
яркость 535
Планктон 578
Платина 77; II — 318, 377, 381
азиды II — 408
аммиакаты 408, 409, 412; II — 379, 385, 393 сл., 402, 408, 420 сл., 445
атом, ионизация II — 381
Платина
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 318, 381
— энергетические уровни 228
ацетиленидные производные II — 386
ацетилиды II — 399
ацидо-производные II — 505
бориды II — 384
валентность II — 378 сл., 381
в природе II — 377
галиды II — 390 сл., 401, 405 сл., 417, 430, 501 сл., 517
гидроокиси II — 379, 390, 405, 511
губчатая II — 413
добыча II — 382
изонитрилы II — 396
изотопы II — 381
ионы, поляризация II — 301
— эффективный радиус II — 148
как катализатор 350 сл., 419, 426, 501, 520
карбонил(ы) II — 387, 392
карбонилгалиды II — 392, 401
карбонилсульфид II — 392
карбонильно-пиридиновые производные II — 394
коллоидная II — 413
комплексы 408 сл., 412, 517; II — 379, 384 сл., 392 сл., 402, 406 сл., 412, 420, 445, 450, 455 сл., 459, 505, 521 сл.
— двуядерные II — 395
— изомерия II — 455, 459
— полимерные II — 455
— транс-влияние лигандов II — 456
— устойчивость II — 450, 459
кристаллическая решетка II — 474
нитрит(ы) II — 398, 408, 522
нитрозогалиды II — 407
нитрозонитраты II — 408
нитрозоцианиды II — 408
окислительно-восстановительные потенциалы II — 390, 404
окислы II — 383, 390, 404, 411
оксалаты II — 399, 408
оксогалиды II — 409, 411
органические производные II — 385 сл., 394 сл., 399, 500 сл.
открытие II — 381
пиридиновые производные II — 408
поглощение водорода 119; II — 383
— кислорода II — 383
получение II — 251, 382
применение II — 350 сл., 378, 383, 419, 426, 501, 520
радиоактивность II — 551
растворение в «царской водке» 429
рассеивание α-частиц 77
роданид(ы) II — 397, 408
свойства физические II — 377 сл., 382, 474 сл.
— химические 316, 495; II — 378, 381, 383
селенид II — 399
силициды II — 384
сплавы II — 73, 384
стоимость относительная II — 382
сульфат(ы) II — 403
сульфид(ы) II — 398 сл., 404 сл.
сульфиты II — 398, 521

Платина
теллурид II — 399
тиосульфаты II — 398
фениларсиновые производные II — 386
физиологическое действие II — 413
фосфиды II — 384
фосфиновые производные II — 384 сл., 394 сл.
цианид(ы) II — 385, 396 сл., 407 сл.
циклопентадиенильные производные II — 399
этилендиаминовые производные II — 385, 394, 408
Платина (нульвалентная) II — 385 сл.
Платина(I) II — 390
Платина(II) II — 378 сл., 390 сл., 401, 456, 459, 517
Платина(III) II — 401 сл.
Платина(IV) II — 379, 383, 404 сл., 417, 420, 456, 511
Платина(V) II — 409 сл.
Платина(VI) II — 410 сл., 430
Платинаты II — 405
Платинит II — 333
Платиновая
астма II — 413
кислота II — 405
Платиновые металлы II — 318, 377—413
азиды II — 391, 408
ацетаты II — 399 сл.
бориды II — 384
валентность II — 378, 385, 387, 404, 413
в природе II — 382
галиды II — 390 сл., 400 сл., 409 сл., 430, 501, 517
гидроокиси II — 405
комплексы II — 384 сл., 406 сл.
нитраты II — 378, 398, 404, 408, 522
нитриты II — 398, 403, 408, 522
оксалаты II — 383, 390, 399, 403 сл., 408, 411
оксогалиды II — 409, 411
открытие II — 381
роданиды II — 397, 408
свойства физические II — 377 сл.
— химические II — 378 сл., 382 сл.
селениды II — 899, 404, 411
силициды II — 384
сплавы II — 73, 384
сульфаты II — 398, 403, 517
сульфиды II — 398 сл., 404 сл., 411
сульфиты II — 398, 403, 408, 521
теллуриды II — 399, 404, 411
фосфиды II — 384
хлориды 519; II — 378 сл., 390 сл., 398, 405, 509
цианиды II — 385, 396 сл., 402, 407 сл., 509
Платинохлористоводородная кислота 409, 429; II — 379
Платинотианистоводородная кислота II — 396
Плексиглас 560
Пленки из пластмасс 582
Плеохроизм II — 396
Плюмбаты 622
Плюмбиты 622, 633
Плюмбо (плюмб) II — 595
Плотность 58, 61, 114
газа 22
Плотность
раствора 160
электронная 226
Плутонаты II — 93, 99
Плутоний II — 91, 94, см. также Актиниды
аллотропия II — 97
арсенид II — 111
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 91
бериллид II — 125
бориды II — 111
валентность II — 92 сл., 99 сл., 105
галиды II — 93, 101 сл., 106 сл.
гидрид II — 97 сл.
гидроокись II — 93, 106, 109, 511
изотопы II — 95, 574, 577 сл.
ионы, эффективный радиус II — 149
карбиды II — 110 сл.
карбонаты II — 104 сл.
комплексы II — 104 сл., 107, 109, 505, 517 сл.
нитраты II — 107, 518
нитрид II — 110 сл.
окислительно-восстановительные потенциалы II — 98
окислы II — 105, 109 сл.
оксогалиды II — 102, 110
оксосульфид II — 109
парамагнетизм II — 338
получение II — 96, 584 сл.
свойства физические II — 92, 474
— химические II — 92, 96 сл.
теллурид II — 111
силицид II — 111
синтез II — 568
стоимость II — 585
сульфаты II — 107, 109, 517
сульфиды II — 102, 108 сл.
фосфид II — 111
циклопентадиенил II — 110
Плутоний(II) II — 110 сл.
Плутоний(III) II — 94, 108 сл.
Плутоний(IV) II — 105 сл., 518
Плутоний(V) II — 104 сл.
Плутоний(VI) II — 93, 101 сл., 511
Плутонил II — 93, 100, 105
Плутониты II — 104
Плюмбид II — 125
Плюмбит 633
Победит 371; II — 333
Поваренная соль II — 211, 214, 216
Поверхностное натяжение 137
Поглотитель 267
Подвижность ионов 204 сл.
Подгруппы, см. Периодическая система элементов, подгруппы
Позитив II — 261
Позитрон II — 548, 552
Позитроний II — 552 сл., 571
Позитронный распад II — 567
Полиацетилен 535
Полиборные кислоты II — 6, 10 сл.
Полигалиды II — 235 сл.
Полигалит II — 218
Полигаллан II — 68
Полиены 550
Полиимид 406
Полиины 506, 535
Поликарбораны II — 30
Поликремиевые кислоты 584, 593

Полимеризация 415
Полимерные соединения 560 сл.
  названии II — 598
Полимерия комплексных соединений II — 455
Полиморфизм II — 132, 153, 313
Полиселениды 358
Полисилен 604
Полисульфиды 324 сл.; II — 125, 178, 235 сл., 242, 269, 274, 278
Полисульфурилхлориды 335
Полителлуриды 358
Политен 549
Политионовые кислоты и их соли 331 сл.
Политиосерные кислоты 334
Полиформальдегид 560
Полифосфаты 451
Полифосфиды 640
Поллуцит II — 218
Полониды 359
Полоний 311, 351, 354; II — 528
  аллотропия 357
  атом, ионизация 354
  — электронное строение 227, 311, 354
  валентность 358
  в природе 351, 354
  галиды 360
  гидрид 353, 358 сл.; II — 485
  изотопы 354
  ион, эффективный радиус II — 148
  комплексы II — 505
  окислы 357, 362
  открытие 67, 354
  получение 354
  радиоактивность II — 523
  свойства 352
  сульфит 357
  физиологическое действие 358
Полоний(II) 357, 360
Полоний(IV) 360, 362
Полонистая кислота и ее соли 362
Полупроводники 112 сл.
  «вырожденные» II — 39
  высокотемпературные 588
  органические 535
  проводимость 113
  n-типа 419; II — 205
  p-типа 419
Полупроницаемые
  материалы 166
  перегородки 164, 166
Поляризация
  ионов II — 279—317
  коэффициент II — 299
  молекулы 102, 105; II — 294
  при комплексообразовании II — 417 сл.
Поляризационный эффект II — 281, 303
Поляризуемость II — 299
  атомная II — 299
  и рефракция II — 299 сл.
  сложных частиц II — 300
  электронная II — 299
Поляризующее действие иона II — 280 сл., 307 сл.
Полярность связи 94 сл.; II — 481 сл.
Полярон II — 226
Породы горные 583
Порошки
  пекарские II — 239
  стиральные 566, 593; II — 240
Порох 9
Порох
  бездымный 432
  «нормальный» 432
  черный 418, 432; II — 215
Постоянная Планка 82
Поташ 9, 494; II — 216, 241
Потенциал(ы)
  гальванического элемента 206
  ионизационный 81; II — 472
  «ионный» II — 301
  окисл.-восст. 293 сл., 298
  поляризующий II — 301
  разложения 208
Почва, состав 241; II — 41
Почвообразование 585
Правило
  атомных теплоемкостей 25
  буравчика 86
  Гуида 229
  заполнения $(n + l)$-групп 228
  Клечковского 228
  октета 230 сл.
  отбора 228
  растворимости 157
  смешения 160
  ступеней реакции 266
  фаз 142
Празеодим II — 78, 80, см. также Лантаниды
  антимонид II — 86
  арсенид II — 86
  атом, радиус II — 147
  — электронное строение 227; II — 78
  бориды II — 86 сл.
  висмутид II — 86
  галиды II — 83, 89, 90
  гидроокись II — 83
  иодат II — 85
  ион, эффективный радиус II — 148 сл.
  карбонат II — 85
  комплексы II — 89, 521
  нитрид II — 86
  окисл.-восст. потенциал II — 88
  окислы II — 82, 88
  парамагнетизм II — 338
  перекисные соединения II — 83
  роданид II — 84
  свойства II — 81 сл.
  силицид II — 86
  сульфаты II — 84, 89 сл.
  фосфид II — 86
  циклопентадиенил II — 87
Празеодим(II) II — 90
Празеодим(III) II — 82 сл.
Празеодим (IV) II — 88 сл.
Преципитат 453
  белый II — 196
Принцип
  Ле-Шателье 125
  максимального перекрывания орбиталей 544 сл.
  неопределенности 85
  несовместимости 224
  смещения равновесий 125
Присадки II — 331
Проводимость
  дырочная 113
  n- и *p*-типы 113
  униполярная 113
  электронная 113
Проводники 112

Продукты пищевые 579 сл., 581
обеззараживание и консервирование II — 257
Проектор
ионный II — 143
протонный II — 143
электронный II — 142
Произведение растворимости 190, 192
Прометий II — 78, 80, см. также Лантаноиды
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
галиды II — 83
гидроокись II — 83
изотопы II — 80, 573
ион, эффективный радиус II — 149
окислы II — 82
парамагнетизм II — 338
свойства, физические II — 81
синтез II — 568
Промотеры 350
Пропан 536, 549
Протактиний II — 91, 94, см. также Актиниды
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 91
атомное ядро, деление II — 582
валентность II — 92 сл.
в природе II — 95
галиды II — 93, 103, 106, 107
гидрид II — 97 сл.
гидроокиси II — 93, 511
изотопы II — 94 сл.
ион, эффективный радиус II — 149
комплексы II — 103, 505
окислительно-восстановительный потенциал II — 98
окислы II — 93, 103, 105, 110
оксогалиды II — 103, 107
оксонитрат II — 103
оксоселенат II — 103
оксосульфаты II — 103
получение II — 96
перекисные соединения II — 103
свойства II — 92, 96
Протактиний(II) II — 110
Протактиний(IV) II — 105 сл.
Протактиний(V) II — 93, 103, 511
Протекторная защита II — 344
Протий 118; II — 538
Протон 73, 115, 178 сл., 210, 520; II — 282, 548, 561, 563, 565
Протонное сродство 179
Протонный магнитный резонанс II — 555
Пространственные решетки, см. Кристаллические решетки
Процесс(ы)
вторичные 268
термоядерные II — 586—589
ядерные II — 564
Пруссидные соединения (Пруссиды) II — 371
Псевдоконденсированное состояние 142
Пульверизационный метод II — 331
Пурпур 12
Пылеулавливание 619 сл.
Пыль
атмосферная 36
цинковая II — 182, 187
Пьезоэлектрический эффект 564
Равновесие
адсорбционное 268
гидролитическое 197
радиоактивное II — 530
фазовое 141, 163, см. также Системы
химическое, см. Химическое равновесие
Рад II — 532
Радий II — 112, 528, 534, см. также Щелочноземельные металлы
атом, ионизация II — 164
— радиус II — 147 сл.
— электронное строение 227; II — 112
— энергетические уровни II — 164
валентность II — 160
в природе II — 159, 164, 166
галиды II — 172
гидрид II — 160
гидроокись II — 171, 511
изотопы II — 164
γ-излучение 72
нитрат II — 161, 175
окислительно-восстановительный потенциал II — 167
открытие 67; II — 164
радиоактивный распад II — 525, 528, 531 сл.
свойства физические II — 159, 166 сл., 474
— химические II — 159 сл., 164 сл.
сульфат II — 161, 176, 516
сульфид II — 177
физиологическое действие II — 166
Радикал(ы) 31, 338
гидроксильные 135
углеводородные 538, 547; II — 492
Радикальное замещение 546
Радиоактивная отдача II — 533
Радиоактивное превращение II — 528 сл.
Радиоактивность
единицы измерения II — 524
естественная II — 523, 534, 551
искусственная II — 566 — 575
наведенная II — 528
нейтронная II — 569 сл.
открытие 67; II — 523
протонная II — 570
человеческого организма II — 572
Радиоактивные
ряды II — 526 сл., 574 сл.
элементы II — 525, 529 сл., 534, 567 сл., 570 сл., 585 сл.
Радиоактивный распад II — 529, 531, 533, 567
Радиоастрономия 76
Радиоизотопы 77
Радиолиз II — 531
Радионатрий II — 571
Радиортуть II — 570
Радиосера II — 570
Радиоспектроскопия 99
Радиоторий II — 534
Радиофосфор II — 567
Радиоэлементы II — 567 сл., см. также Радиоактивные, элементы
Радиусы
атомов II — 146 сл.
ионов II — 146 сл., 466
ковалентные 96, 104
межмолекулярного контакта II — 143

Радон 42; II — 528, см. также Инертные газы
атом, главное квантовое число 84
— ионизация 84
— электронное строение 42, 227
в природе 42
гидрид II — 485
изотопы 77
радиоактивность II — 529
реакция со фтором 245
свойства физические 42 сл.
Разряд(ы)
дуговой 46
тихий 46, 50
тлеющий 46
электрические в газах 46
Разрядная трубка II—535
Ракетный осветительный состав II — 116
Рамет 534
Расплывание 165 сл.
Раствор(ы) 153—211
адсорбция 269
буферные 187
водные 157
газов 163
давление пара 165
замерзание 166 сл.
и гидратация 169
изотонические 165
ионизация 167—171, 174
ионная сила 182
истинные 154, 612
коллоидные 153, 584, 607 сл., 612
концентрация, выражение 156, 160, 175
концентрированные 156
крепкий 156
маточный II — 126
молекулярные 153, 154 — 164
моляризация 174
насыщенный 156, 160; II — 134
ненасыщенный 156; II — 134
нормальный 175
перенос растворителя 167
пересыщенные 158, 163 сл.
плотность 160
разбавленные 156, 164 сл., 168
свойства 164—167
твердые II — 58, 489 сл.
— структуры II — 155
температура замерзания 166 сл.
— кипения 166
упаривание 163
электропроводность 168 сл., 204 сл.
Растворение 160
гидроокиси амфотерной 194 сл.
закон распределения 275
и комплексообразование 413
и цветность вещества II — 290
кристаллогидрата 158
солей 158, 171, 194
температура смешения 162 сл.
теплота 154, 158
Растворимость 156 сл.
газов 157, 161 сл.
— взаимная 163
жидкостей 157, 162
кривые 157 сл.
произведение 190, 192
твердых веществ 157 сл., 163
труднорастворимых электролитов 193
Растворитель(и) 154, 161, 167, 348, 391 сл.
Рафинирование иодидное 276 сл., см. также Очистка
Рвотный камень 472
Реактив(ы) 190, 394
Гриньяра II — 494
квалификация 59
Реактивная техника 54
Реактор ядерный II — 583 сл.
«бридерный» II — 585
с использованием быстрых нейтронов II — 585
урано-графитовый II — 584, 578 сл.
Реакционная способность 129
Реакция(ии)
среды 177 сл., 192, 198 сл., 290, 292
фотохимические II — 260
химические, см. Химические реакции
ядерные, см. Ядерные реакции
Реальгар 462
«Резерфорд» II — 524
Резерфордий 645
Резонанс
протонный магнитный II — 555
электронный парамагнитный II — 337 сл.
ядерный квадрупольный II — 555 сл.
— магнитный II — 555
γ-Резонанс, ядерный II — 556
Резонансное поглощение II — 583
Ренаты 299, 302, 307, 309
Ренниевая кислота 298 сл., 304, 307 сл.; II — 313, 511
Рениевый ангидрид 298 сл., 307 сл.
Ренний 238, 296, 299
атом, ионизация 300
— работа выхода электрона 300
— радиус II — 147
— сродство к электрону 300
— электронное строение 227, 238, 299 сл.
валентность 297
в природе 296
галиды 302 сл., 310; II — 45
гидриды II — 431
гидрокарбонил 516
гидроокиси 297, 304, 305
изотопы 299; II — 511
ион II — 148
карбонила произв. 516 сл.; II — 444
комплексы 421, 454, 522, 551 сл., 556; II — 26, 46, 430, 431, 505, 509, 528
кристаллическая решетка II — 474
нитриды 396
нитрозилпроизводные 424
нитрофторид 396
окислительно - восстановительные потенциалы 302
окислы 297 сл., 304 сл., 308; II — 431, 510 сл.
оксогалиды 306, 307, 310
оксонитрат 310
органические производные II — 500
открытие 299
перекисное производное 310
получение 301
применение 301
роданиды 528
свойства физические 296, 301; II — 474 сл.

Рений
— химические 296 сл.
силициды 588
сульфиды 303, 305, 306, 309
фосфиды 444
цианиды 522; II — 509
электропроводность 301
Рений (I) 305
Рений (II) 303 сл., 309
Рений (III) 304 сл.
Рений (IV) 297, 305 сл.
Рений (V) 302, 305 сл.
Рений (VI) 302, 306 сл., 310; II — 430
Рений (VII) 298 сл., 309 сл.; II — 431, 510 сл.
Рениогидриды 309 сл.
Реинстая кислота 298, 307; II — 511
Рениты 298, 305, 307
Рентген II — 532
Рентгеновская трубка 73
Рефракция и поляризуемость II — 299 сл.
Рецепторы II — 144
Ржавчина II — 321, 345
— удаление II — 324
Ридберг 84
Родан 528 сл.; II — 596
Роданид(ы) 526 сл., 563, 600, 635, 638; II — 16, 66, 84, 174, 272, 596
ион 527
— гидратация 210
— радиус II — 157
комплексные 454, 527 сл., 651; II — 26, 46, 120, 201, 265, 277, 361, 372, 397, 403, 408, 454, 527 сл., 651
Роданистый водород 526 сл.
Роданистоводородная кислота 527
Родиевая
кислота II — 411 сл.
чернь II — 400
Родий II — 318, 377, 381, см. также Платиновые металлы
азиды II — 403
аммиакаты II — 401 сл.
атом, ионизация II — 381
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 318, 381
ацетат II — 399
ацетилацетонат II — 404
ацетонитрильные производн. II — 403
ацидо-комплексы II — 505
бориды II — 384
валентность II — 379, 381
в природе II — 377
галиды II — 385, 390, 391, 400, 405, 409, 410
гидроокиси II — 379, 391, 400, 405, 511
диметилглиоксимат II — 402
дипиридильные производные II — 390, 394, 402
изонитрилы II — 390, 396
изотопы II — 381
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 148
как катализатор 426, 501
карбонил(ы) II — 386 сл., 401, 444
карбонилгалиды II — 401, 403; II — 517, 521
комплексы II—386 сл., 390, 394 сл., 399 сл., 409, 421, 437 сл., 449, 456, 505, 509, 517, 521 сл.
Родий
— изомерия II — 421
— транс-влияние лигандов II — 456
— энергия расщепления II — 449
кристаллическая решетка II — 424
нитраты II — 404
нитриты II — 403, 522
нитрозилгалиды II — 385, 401
окислительно-восстановительные потенциалы II — 399, 404
окислы II — 399 сл.
оксалаты II — 403
органические производные II — 388, 402, 403
открытие II — 381
отражение световых лучей II — 384
пиридиновые производные II — 402
применение 426, 501; II — 384
роданиды II — 403
свойства II — 377 сл., 381 сл., 474 сл.
селенид II — 410
силициды II — 384
сплавы II — 384
стоимость II—382
сульфаты II—403, 517
сульфиды II — 400, 403, 410
сульфиты II—521
теллурид II — 410
феинилзонитрильные производные II — 403
формиатные производные II — 399, 404
фосфиды II — 384
фосфиновые производные II — 386, 389 сл., 402
цианиды II — 402, 509
циклопентадиенильные производные II — 404
этилендиамина производные II — 402
Родий (нульвалентный) II — 386 сл.
Родий (I) II — 388 сл.
Родий (II) II — 391 сл., 399
Родий (III) II — 379, 385, 399 сл., 509, 511, 517, 522
Родий (IV) II — 404 сл.
Родий (V) II — 409 сл.
Родий (VI) II — 410 сл.
Ронгалит 333
Ротон II — 471
Ртутные лампы II — 189
Ртуть 15; II — 112, 182, 185
азиды II — 201, 208
алаиат (алюмогидрид) II — 201
алхимическое обозначение 16
амидобисульфат II — 196
амидохлорид II — 196
аммиакаты II — 196
арсенид II — 206
атом, ионизация II — 186
— работа выхода электрона II — 188
— сродство к электрону II — 191
— электронное строение 89, 113 сл., 227; II — 112, 186
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 186
ацетат II — 203
ацетилацетонат II — 204
ацетилид II — 206 сл.
валентность II — 183 сл.
в природе II — 182, 186
галиды 241, 333, 470; II — 183, 184, 196 сл., 208, 303, 313, 495

Ртуть
гидрид II — 201
гидрозоли II — 189
гидроокиси II — 184, 195, 208, 511
гипоборат II — 24
гремучая 526
закись II — 207
— соединения II — 183, 184, 207 сл., 303
изотопы II — 185, 523, 537, 545, 570
интерметаллиды II — 487 сл.
ион, поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 130 сл., 147
карбонаты II — 203, 209
комплексы II — 184, 196 сл., 200 сл., 205 сл., 313, 425, 430, 443, 505, 509, 518, 521, 522
кристаллическая решетка II — 474
нитрамида соль 431
нитраты II — 184, 202, 207, 518
нитрид II — 206
нитриты II — 522
окислительно-восстановительные потенциалы II — 193, 207
окись II — 183, 194, 197 сл., 510
оксалат II — 203
оксохлориды II — 200
оксоцианид II — 201
органические производные II — 495
ортотеллурат 362 сл.
очистка II — 188
перекись II — 195
перхлорат II — 202
полифосфиды 640
получение II — 182, 187 сл.
порошкообразная II — 207
применение 512; II — 189, 190
растворение металлов II — 342
роданиды II — 201, 208
свойства физические II — 182, 188 сл., 474 сл.
— химические 417; II — 183, 185 сл.
селенид II — 183, 205 сл.
соединения с золотом II — 250
соли как катализаторы 512
сплавы 469; II — 182, 190 сл., см. также Амальгамы
сульфаты II — 184, 202 сл., 208 сл., 516
сульфиды 324; II — 156, 183, 204 сл.
— цветность II — 310
сульфит II — 203, 521
теллуриды II — 205 сл.
тионилимида соль 399
тиосульфаты II — 203
физиологическое действие II — 183, 186, 192
фосфаты II — 203
фосфид II — 206
хлорит II — 202
цианид II — 184, 200 сл., 432, 509
эмульгирование II — 370
Рубеановый водород 529
Рубидий II — 210, 216, см. также Щелочные металлы
азид II — 237
амид 397; II — 243
атом, ионизация II — 217
— поляризация II — 300
— радиусы II — 146 сл.
— сродство к электрону II — 214
Рубидий
— электронное строение 89, 226 сл.; II — 210, 217
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 217
бикарбонат II — 215
бисульфит 330; II — 242
боранат (боргидрид) II — 237
боранов соли II — 25
бромиды, см. Рубидий, галиды
в природе 146; II — 210 сл., 219
галиды 185, 304; II — 212, 231 сл., 285, 303, 305 сл., 507
— двойные соединения 256, 278, 306, 307, 331, 372, 374, 377
германохлористоводородных кислот производные 635, 641
гидрид II — 212, 236 сл., 483
гидроокись II — 229 сл., 511
гипохроматы 376
изотопы II — 217, 511
интерметаллиды II — 487
иодиды, см. Рубидий, галиды
ион, гидратация 210
— деформируемость II — 280
— поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 131 сл., 146, 149 сл.
— размер II — 130
— сольватация 558
карбонат II — 239 сл.
кристаллическая решетка II—220, 47
надперекись II — 227
нитрат II — 214, 237 сл., 518
нитрид II — 243
нитрит II — 238
озонид II — 228
окислительно-восстановительный потенциал II — 225
окись II — 212 сл., 229, 510, 513
оксалат 564
оксогалиды 307, 487, 489
открытие II — 216
перборат II — 12
перекись II — 213, 227
перкарбонат 509
перманганат 308; II — 239
перренат 309; II — 307
перхлорат 253, 264; II — 231, 238
пиросульфат II — 241
пиросульфит 330
полигалиды 256, 278, 306; II — 235
полисульфиды II — 242
свойства физические II — 211 сл., 220 сл., 474 сл.
— химические II — 211 сл., 226
силициды II — 243
система Rb — M II — 224
скандат II — 74
сульфат II — 216, 241, 516
сульфид II — 212, 242
тиосульфат II — 275
уранат II — 99
фосфид II — 243
фотоэлектрическая чувствительность II — 222
фториды 256, 278, 306 сл., 331, 372, 374, 377, см. также Рубидий, галиды
фторогаллат II — 65
фтороплатинат II — 406
фтороталлат II — 65

Рубидий
фторсульфиат 331
хлораурат II — 248
хлориды 279, 377; II — 132, 157, см. также Рубидий, галиды
хлороборат II — 18
хлороплатинат II — 231, 407
Рубины II — 38, 114
Руды
обогащение II — 251, 339
полиметаллические II — 182, 187
серебро-свинцово-цинковые II — 250
сернистые II — 244
урановые II — 73, 159, 211, 530
флотация II — 251 сл.
цинковые II — 60
Рутенаты II — 379 сл., 411 сл.
Рутениевая кислота II — 379, 511
Рутениевый красный II — 402
Рутений II — 318, 377, 381, см. также Платиновые металлы
азиды II — 403, 404
аммиакаты II — 390, 394, 398, 401 сл., 408 сл.
атом, ионизация II — 381
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 318, 381
ацетаты II — 399, 404
ацетилацетонат II — 404
ацидо-комплексы II — 505
бориды II — 384
валентность II — 379 сл., 413
в природе II — 377
галиды II — 391, 400, 405, 406, 409, 410, 430
гидразиновые производные II — 402
гидроокиси II — 400, 405
дипиридильные производные II—394
изонитрильные производные II — 396
изотопы II — 381, 573
ион, эффективный радиус II — 148
карбид II — 384
карбонилгалиды II — 392
карбонилгидриды II — 392
карбонилы II — 386 сл., 395, 444
карбонильно-дипиридильные соединения II — 394
комплексы 421; II — 386, 394 сл., 397 сл., 400 сл., 407 сл., 456, 505, 509, 522
кристаллическая решетка II — 474
нитриты II — 403, 408, 522
нитрозил II — 410
нитрозилгалиды II — 407 сл.
нитрозонитраты II — 408
нитрозоцианиды II — 408
окислительно-восстановительные потенциалы II — 404, 412
окислы II — 380, 404, 412 сл., 511
оксалаты II — 403, 408
оксофторид II — 411
открытие II — 381
свойства физические II — 377 сл., 382, 474 сл.
— химические II — 378, 381 сл.
серусодержащие производные II — 398
силициды II — 384
стоимость II — 382
сульфид II — 404 сл.
Рутений
сульфиты II — 398
фосфиды II — 384
фосфиновые производные II — 388, 402
цианиды II — 397, 509
циклопентадиенильное производное II — 399
этилендиамина производные II — 402
Рутений(иульвалентный) II — 386 сл.
Рутений(I) II — 387 сл.
Рутений (II) II — 391 сл., 399
Рутений(III) II — 400 сл., 408, 522
Рутений(IV) II — 404 сл., 522
Рутений(V) II — 409 сл.
Рутений(VI) II — 379, 410 сл., 430
Рутений (VII) II — 412
Рутений(VIII) II — 380, 412 сл., 511
Рутенил II — 411
Рутил 646, 648; II — 145
Ряд напряжений 202, 208

Сажа 506, 594, 614
Самарий II — 78, 80, см. также Лантаниды
антимонид II — 86
арсенид II — 86
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
висмутид II — 86
галиды II — 83, 90
гидроокись II — 83
изотопы II — 80, 551, 573
иодат II — 85
ион, эффективный радиус II — 148 сл.
карбонат II — 85
комплексы II — 521
нитраты II — 521
нитриды II — 86
окислы II — 82, 90 сл.
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
свойства II — 81 сл.
селенид II — 90
силицид II — 86
сульфаты II — 84, 90
сульфид II — 90 сл.
теллурид II — 90
фосфид II — 86
циклопентадиенид II — 87
Самарий(II) II — 90 сл.
Самарий(III) II — 82 сл.
Сапфир II — 38
Сахар 541
молочный 154
Сверхкомплексы II — 443
Сверхпроводимость II — 475 сл.
Сверхпроводники II — 475
Сверхрастворители 563
Свет, см. также Лучи
«белый» II — 309 сл.
— разложение 41
отражение металлами II — 310
показатель преломления II — 558
солнечный 581
Световоды 599
Светочувствительный слой II — 261
Светящиеся составы II — 530
Свинец 11, 492, 620, 624
азид 387, 405; II — 174

Свинец
алхимическое обозначение 16
амальгамы II — 191
антимоиат 472
арсенат 472
атом, ионизация 625
— радиус II — 147
— электроииое строение 89, 227, 528, 624
— электросродство II — 480
атомное ядро, деление II — 581
— — сечение захвата II — 565
ацетаты 623, 636, 638
бикарбонат 629
бисульфат 629
валеитиость 621
ваиадаты 488
в природе 620, 625
галиды 622, 623, 629, 633 сл., 637 сл.; II — 54, 285, 287, 290, 507
гексагидроксо-кислоты соли 632
гидриды 624; II — 485, 492
гидроокиси 621 сл., 631, 632; II — 511
гипоиитрат 425
добыча 628
закись — окись 622 сл.
изотопы 624; II — 535, 540, 551
имид 640
интерметаллиды II — 250, 487 сл.
ионы, поляризация II — 300 сл.
— радиусы II — 130 сл., 148
карбоиаты 629, 638 сл.; II — 287, 517
комплексы 629, 632, 635 сл., 641 сл.; II — 275, 505, 517 сл., 522
кристаллическая решетка II — 474
метаборат II — 10 сл.
мета- и ортокислот соли 632
метастаииат 622
иитраты 182, 418, 557, 623, 638 сл.; II — 518
иитриты II — 522
иитрохлорид 640
окислительио-восстановительные потеициалы 630
окислы 597, 621, 630 сл., 639; II — 43, 510
оксохлорид 634
органические производные II — 492 сл., 497 сл.
ортостаииат 622
открытие 624
очистка 625
полифосфиды смешаииые 640
получение 620, 625; II — 251
примеиеиие 628
прозрачность для быстрых нейтроиов II — 562
роговой 638
роданиды 528, 638
свойства физические 620, 625 сл.; II — 474 сл.
— химические 620 сл., 629
селеиид 639
системы Pb — M II — 56
сплавы 469, 628; II — 62
субгалиды 637
сульфаты 317, 623, 635, 638; II — 287, 516, 517
сульфиды 324, 623 сл., 639, 640
теллурид 639
тетрафосфориой кислоты соль 452

Свииец
физиологическое действие 620, 629
фосфиды 640
фтороборат II — 18
хлорит 263
хромат 638
циаиамид 638
циаиид 638
циклопеитадиеиил 640
цирконат 650
Свинец(II) 182, 317, 324, 418, 425, 557, 597, 621 сл., 629 сл., 632, 636 сл.; II — 10 сл., 43, 54, 285, 287, 289, 507, 510, 511, 516 сл.
Свинец(IV) 621, сл., 630 сл., 640, 645; II — 485, 492, 510, 511
Свинцовая примочка 638
Свинцоаогалоидоводородиые кислоты и их соли 635
Свинцовое отравление 629
Свиицоаые белила 639
Свиицовый
блеск 625
сахар 638
Свойства
агрегативные II — 461
внутримолекулярные II — 461
водоотталкивающие 614
вторичиая периодичиость II — 478
металлические 111
молекулярные II — 461
периодичиость 25; II — 463 — 522
химические и структура электроииых оболочек 233
Связь(и) химическая(ие) 86—94
азот — азотные 93
азот — углеродиые 93
«баиаиоваи» 548; II — 23
валентиаи 86 — 94
в галидах II — 502
водородиая 136
возиикиовеиие 91 сл.
в комплексах II — 447
гетерополиряаи 88
гибридизации 545
гомеополяриаи 90
дативиая II — 453
двойиаи 538, 548
двухэлектроииаи 420, см. также Свизь химическая, простая
длииа 90
доиорио-акцепторная 410 сл.; II — 482
жесткость 100
зависимость ее характера от деформации ионов II — 295
иовиаи 88, 95, 229; II — 316
— в комплексах II — 447
иоиогеииая 170
иоиогеииость 180
и периодический закои II — 467
ковалеитиаи 90, 96, 101, 229, 410, 544; II — 447
комплексиая 411
координациоииые 411; II — 424
кратиые 93, 538
металлическая 111
метод молекуляриых орбит 231 сл.
иеиоиогеииые 537
иеполиряаи 89, 95
природа 93
полиряаи 90, 92, 95, 171

Связь
полярность 90, 92 сл.; II — 479, 482
— и диссоциация 172
порядок 94
простая 101, 420, 548
прочность 90, 544 сл.
разрыв, типы 93
силовые константы 100
сопряженные 535
типы 90
трехэлектронная 420
тройная 538, 548
углерод-углеродная 93, 537, 549
углерод — элемент 537
электровалентная 88
энергия 90, 93; II — 477 сл.
π-Связь 548; II — 453 сл.
σ-Связь 548
Сегнетова соль 564
Сегнетоэлектрики 564
Седиментация 610, 619
Селен 311, 351, 354
аллотропия 355 сл.
аналоги 311, 351—364
атом, ионизация 354
— радиус 96
— поляризация II — 300
— электронное строение 89, 227, 311, 354
— электросродство II — 480
— энергетические уровни 354
в природе 351
галиды 352, 359; II — 45, 407
добыча 352
изотопы 354
имидное производное 399
ион, поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 148, 150
— размер II — 130
комплексы II — 269, 505
нитриды 396
окислительно-восстановительные потенциалы 358
окислы 353, 354, 360, 365; II — 512
оксогалиды 361, 363
органические производные II — 500
открытие 354
очистка 355
получение 355
применение 355, 597
проводимость дырочная 113
радиус межмолекулярного контакта II — 143
свойства физические 352, 355 сл.
— химические 352, 357, 361
соединения как каталитические яды 350
физиологические действия 357
цианид 523
Селен(IV) 353 сл., 359 сл.; II — 45, 407
Селен(VI) 353 сл., 359, 363; II — 430, 512
Селенат(ы) 353, 362 сл.; II — 265, 278, 398
ион, заряд II — 519
— радиус II — 157
Селенид(ы) 302, 352, 358, 458, 473, 489 сл., 594, 639, 648; II — 13, 47 сл., 66 сл., 86, 90, 124, 178, 183, 205 сл., 242, 246, 269, 274 сл., 363 сл., 399, 404, 411
Селенил 361, 362
Селенистая кислота 353, 360; II — 511
Селенит(ы) 353, 360, 363
ион, заряд II — 519
Селеновая кислота 353 сл., 362; II — 511 сл.
Селеноводород 352 сл., 358; II — 484 сл.
Селенокарбонаты 518
Селеномочевина 519
Селеноселенаты 361
Селено-серные пирокислоты и их соли 363
Селеносиликаты 596
Селеносульфаты 361
Селенопентатионовая кислота и ее соли 361
Селенотритионовая кислота и ее соли 361
Селеноуглерод 518
Селеноугольная кислота и ее соли 518
Селеноцианат(ы) 529
Селитра 9, 427
норвежская 427
чилийская 382
Семейство, см. Периодическая система элементов, семейство
Сера 15, 311—345
азотистая 396 сл.
аллотропия 320 сл.; II — 153
атом, ионизация 319; II — 304
— поляризация II — 300
— радиус 96
— сродство к электрону 319
— электронное строение 76, 89, 227, 319, 322
— электросродство 94
— энергетические уровни 354
валентность 231, 323
в комплексах II — 438, 443
«волокнистая» 321
в природе 118, 146, 311 сл., 319, 567; II — 464
— круговорот 343—345
галиды 94, 313, 326 сл., 335, 359, 478, 653; II — 430, 503, 508
галоидоксонитриды 400
галоидонитриды 400
гидроксонитриды 399
горение 336
двуокись 161, 313 сл., 328 сл., 340, см. также Сернистый газ
— жидкая 331
— как восстановитель 290
— как растворитель 329
— органические производные 330
— поглощение 340
— применение 329 сл.
— свойства физические 313, 328 сл.
— — химические 290, 313 сл., 330 сл.
— соединение с пентафторидом сурьмы 478
— — с триметиламином 555
— физиологическое действие 329
диаграмма состояния 320
закись 328
изотопы 319; II — 537, 570
имидные производные 397 сл.
ион, деформируемость II — 281
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 131, 150
— размер II — 130
— энергия присоединения электрона II — 316

Сера
кристаллическая 320 сл.
месторождения 319
метеоритного происхождения 319
молекула, диссоциация 356 сл.
— строение 320
нитриды 396 сл.
окисление азотной кислотой 417
— на воздухе 343 сл.
окислительно-восстановительные потенциалы 323
окислы 336 сл., см. также Сера, двуокись, Сера, трехокись
оксогалиды 334 сл.
оксонитриды 399
органические производные II — 500
очистка 312, 320
перекиси 342 сл.
пероксофториды 343
плавленая 320
пластическая 322
получение 312, 319 сл.
применение 312, 323, 327
радиус межмолекулярного контакта II — 143
растворимость в жидком аммиаке 391
самородная 319, 343
свойства физические 312, 321 сл., 352
— химические 312 сл.
соединения с кислородом 328 сл.
сродство к галоидам 313
трехокись 95, 316, 336 сл., 341, 359
физиологическое действие 322 сл.
фториды 400
цветность II — 290
цианат 526
цианид 523
Серебрение 469
Серебро 11 сл., 15 сл., 77; II — 210, 244, 448
азид II — 267
алхимическое представление 16
амид II — 270
аммиакаты II — 247, 262, 460
арсенат 472
арсенит 472
атом, ионизация 112
— радиус II — 147
— сродство электрону II — 248
— электронное строение 89, 227; II — 210, 248
— электросродство II — 480
атомное ядро, распад II — 581
ацетат 193; II — 265, 267
ацетилид II — 270
ацидо-комплексы II — 505
бактерицидное действие II — 256 сл.
биологическая роль II — 249
бисульфат II — 267
боранат (боргидрид) II — 26
бромат II — 265 сл.
валентность II — 245, 275
ванадаты 350, 483, 488; II — 275
в природе II — 244
галиды 391, 413; II — 246, 255 сл., 302, 306
галлиат II — 68
гексабромомеркурат II — 198
гидрид II — 269
гидроокись II — 246, 258, 511
гипобромит II — 267
гипоиодит II — 267
гипонитрит 425
гипохлорит II — 267
гремучекислое 567
дипиридильное производное II — 275
добыча II — 190, 250
закись II — 246
изотопы II — 248
имид II — 269
интерметаллиды II — 489
иодат II — 265 сл.
ион, гидратация 210
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 149
как активатор фосфоресценции II — 205
как катализатор 512
карбид II — 270
карбонат II — 265, 267, 275
карбонилы 517
комплексы 412 сл., 517; II — 247 сл., 262 сл., 269 сл., 275, 278 сл., 431, 436, 440, 505, 509, 518, 521, 522
кристалл, строение II — 252, 474
метаванадат 483
молибдат II — 40 сл.
нитраты 418, 558; II — 246, 263 сл., 266, 518
нитрид II — 269
нитриты 416, 423; II — 265 сл., 522
окислительно-восстановительные потенциалы II — 256
окислы II — 246, 257, 275 сл., 510
оксалат II — 265
органические производные II — 493
ортоарсенит 471
ортованадат 483
ортотеллурат 362
отражение света II — 310, 384
очистка II — 250
перманганат 308 сл.
перренат 309
перхлорат 309; II — 265 сл.
пированадат 483
платинат II — 405
получение II — 251
применение 512, 648; II — 205, 252 сл., 256 сл., 309
рассеивание α-частиц 77
регенерация II — 267
роданиды 527; II — 265
самородные II — 244, 249
свойства физические 141; II — 244 сл., 252, 474 сл.
— химические 318, 417; II — 255 сл.
селенат II — 265
селениды II — 246, 269
селенит 360
селеноцианат 529
силикат II — 275
система Ag—Au II — 58
соли как катализаторы II — 309
— смешанные Ag^{I}, Ag^{II} и Ag^{III} II — 275 сл.
сплавы II — 58, 190, 245, 254 сл., 384
субфторид II — 259
сульфаминат 399
сульфат 182, 517; II — 265, 267, 516
сульфиды II — 244 сл., 268 сл.

Серебро
сульфиты II — 267, 521
теллуриды II — 269
тиогалиды II — 269
тиосульфат II — 267
ураиат II — 99
физиологическое действие II — 246
фосфаты II — 265, 275
фосфиды II — 270
фтораурат II — 277
фториды 235, 241; II — 258 сл., 275, 278, см. также Серебро, галиды
хлорат II — 265 сл.
хлораурат II — 277, 419
хлориды 190, 192 сл., см. также Серебро, галиды
хлорит 263; II — 265, 267
хлороплатииат II — 406
хроматы II — 265, 275
циаиат 525, 567
цианиды 497, 521, 531; II — 264 сл., 509
циаиоплатинит II — 396
электродиый потенциал 206
Серебро(I) II — 244 сл., 257, 265 сл., 510
Серебро(II) II — 275 сл.
Серебро(III) II — 278 сл.
Серебряная
вата II — 257
вода II — 257
марля II — 257
Серная кислота 315 сл., 337 сл., 344, 368; II — 320, 511
диссоциация 173, 182, 339; II — 512
дымящая 318
как окислитель 295
как осушитель 118, 316, 337 сл., 449
коицеитрированная 316 сл.
кристаллогидраты 338
моногидрат 316 сл., 337 сл.
получение 317 сл., 340 сл.; II — 251, 339 сл.
разбавленная 316
реактивиая 60, 316
соли, см. Сульфаты
хлораигидрид 315
чистая 60, 62
электропроводность растворов 317
«Серная печеиь» 325
Сериистая кислота 313 сл., 329 сл., 344
как восстаиовитель 295
окисление 333
органические производные 330
соли, см. Сульфиты
строение 329 сл.
химический характер II — 511
Сернистые руды II — 61
Сернистый
ангидрид см. Сера, двуокись
газ 313, 328 сл., 340; II — 251, см. также Сера, двуокись
Сериобориаи кислота II — 12
Сериоватистая кислота и ее соли 314 сл., 333 сл.
Серный
ангидрид 316, 331, 336 сл., 341, 359; II — 18, 407, 510 сл., см. также Сера, трехокись
— взаимодействие с водой II — 511
— — с сульфанами 331
Серный
— двойные соединения 359; II — 18, 407
— модификации 336
— молекула, строение 336
— получение 336
— свойства 336 сл., 341; II — 511
— теплота образования II — 512
— хранение и транспортировка 337
— эффективные заряды II — 514
колчедаи 339
цвет 319
эфир 559
Серобактерии 343
Сероводород 312 сл., 323 сл.; II — 484
взаимодействие с водой II — 486
— с двуокисью серы 314, 331
— с серной кислотой 337
— с хлорноватой кислотой 288
в комплексах II — 443
в природе 343
двойные соединеиия 528; II — 46
диссоциация 194
жидкий 323
как восстановитель 288, 290
как каталитический яд 350
кристаллогидрат 324
молекула, ионизация 323; II — 304
— полярность II — 300, 486
— протонное сродство 323
— строение 96, 323; II — 486
— электросродство 323
окисление на воздухе 343
получение 312, 323
свойства, физические 312 сл., 323, 352; II — 485
— химические 313 сл., 323 сл., 331, 337
твердый 323
физиологическое действие 323 сл.
хранение 324
Сероводородная кислота 313, 324
соли, см. Сульфиды
Сероводородные источники 344
Сероуглерод 496, 517 сл.
полимеризация 518
получение 496
применение 496
свойства 496, 517
физиологическое действие 517
Серпеитин II — 114
Сидерит II — 318
Сиккативы 639
Силазаны 605
Силаи(ы) 586, 603 сл., 624; II — 49
галиды 604
Силикагель 267, 618 сл.
Силикаты 583 сл., 593, 597 сл.; II — 162, 275
в природе 584 сл.,
ионы 595 сл.; II — 519
получение 583 сл.
простые 584, 594
свойства 583
сложиые 584
Силико (силик) II — 595
Силикоины 606
Силикотермия 587
Силикотиомочевина 602
Силикохлороформ 605
Силикощавелевая кислота 601

Силил(а)
гидросульфид 604
ион (радикал) 604 сл.; II — 48, 428
производные 604 сл.
Силит 592
Силицид(ы) 558, 583, 588, 649, 655; II — 14, 77, 86, 111, 125, 170, 243, 341 384
Силицилметафосфат 609
Силоксаны 605
Силоксен 605 сл.
Силумин II — 37
Силы взаимодействия
ван-дер-ваальсовы 104
дисперсионные 103, 106; II — 305
индукционные 103
кулоновские 101, 108
межмолекулярные 101—107
ориентационные 103
отталкивания 104
ядерные II — 557
Сильвинит II — 211, 217
Синергический эффект II — 454
Синерезис 618
Синильная кислота 496, 520 сл., 653
валентность и значность углерода 291
диссоциация 176
как каталитический яд 350
полимеризация 521
применение 496
свойства, физические 496
— химические 521
соли, см. Цианиды
физиологическое действие 496, 520
Синтез 543
термоядерный II — 589
Синхротрон II — 564
Синька II — 43
Система(ы)
бинарные II — 52 сл.
вариантность 142
вода — эфир 162
водная аналогия с электрической 202
гетерогенные 133 сл., 154
гомогенные 133 сл.
дивариантная 142
дисперсная 153 сл., 607
единиц, см. также Единицы измерения
— атомная 82
— международная (СИ) 24
инвариантная 142
конденсированные 126
моновариантная 142
никотин — вода 162
однофазная 142
окислительно-восстановительная 291
псевдоконденсированная 142
степени свободы 142
химическая 122
число независимых компонентов 142
— фаз 142
элементов периодическая, см. Периодическая система элементов
Au—M II — 56, 58
Ag—M II — 56
Al_2O_3—CaO—SiO_2 II — 58
Cd—Bi II — 54
Cs—M II — 224
Cu—Mg II — 125
Ge—Mg II — 55
Система(ы)
Fe—C II — 328 сл.
H_2O—D_2O II — 543
K—M II — 224
KCl—$CaCl_2$ II — 155
KCl—LiCl II — 232
Na—M II — 224
P_2O_5—H_2O II — 454
Pb—M II — 56, 224
Rb—M II — 224
Ситаллы 598; II — 133
Скандаты II — 74
Скандий II — 571, 73
аналоги II — 71 — 78
атом, ионизация II — 73
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 5, 73
— электросродство II — 480
ацетат II — 72, 76
ацетилацетонат II — 76
бориды II — 77
в природе II — 72
галиды II — 72, 74 сл., 451
гидриды II — 77
гидроокись II — 72, 74; II — 511
ион, гидратация II — 451
— полиризация II — 301
— радиус II — 130 сл., 149, 450
карбиды II — 77
карбонаты II — 72, 76, 517
комплексы II — 75 сл., 505, 517
кристаллическая решетка II — 474
нитрат II — 72, 75
нитрид II — 77, 156
окислительно-восстановительный потенциал II — 74
окислы II — 72, 74, 78, 289, 510 сл., 514
оксалат II — 76
оксофторид II — 75
открытие 215; II — 73
перекисные соединения II — 74
пирофосфат II — 76
получение II — 73
свойства физические II — 72 сл., 474 сл.
— химические II — 72
селенид II — 76
силициды II — 77
сульфаты II — 72, 75 сл., 517
сульфид II — 76
теллурид II — 76
фосфат II — 72, 76
циклопентадиенильные производные II — 76
Скандий(II) II — 77 сл.
Скандий(III) II — 72, 74 сл., 451, 517
Слюда 594
Смачиваемость 138
Смеси азеотропные 62
Смешиваемость
аномальная II — 155
ограниченная II — 154
Смитсонит II — 182
Смог 427
Смола(ы)
ионообменные 561
каменноугольная 576
синтетические 524
Снег 132, 140, 144

Снежники, формы 132
Сода 494; II — 215 сл.
двууглекислая 494
кальцинированная II — 215
каустическая II — 213
кристаллическая II — 215
питьевая 494; II — 215
получение II — 215 сл., 240
применение II — 240
природная II — 240
Соединения
амфотерные 172 сл.
бороорганические II — 496
включения 159
внутрикомплексные II — 435
водородные II — 482 — 501, см. также Гидриды
галоидные II — 501 — 509, см. также Галиды
изомерные 541 сл.
изостерные II — 518 сл.
интерметаллические, см. Интерметаллиды
ионные II — 128 сл., 131, 591 сл.
клатратные 159
ковалентные II — 128, 592
комплексные, см. Комплекс(ы)
кремнийорганические 606
нестехиометрические II — 155
органические, см. Органические соединения
основные классы 54—57
перекисные 289, см. также Перекиси
пруссндные II — 371
структурный тип II — 516
теплота образования II — 477
тернарные, структуры II — 144 сл.
цветность II — 288 сл.
элементоорганические II — 492 сл.
экзо- и эндотермические 51
Соль(и)
выварка 9
гетерополикислот II — 434, см. также Гетерополикислоты
гидролиз 197; II — 291 сл., 313
двойные 56, 409
каменная II — 218, 531
кислородных кислот II — 286 сл.; 414, 516—522
кислые 56
легкорастворимые II — 217 сл.
Мора II — 363
номенклатура 56
основные 56
перекристаллизация II — 126
перераспределение на земной поверхности II — 181
растворы в кислотах 194
— водные II — 172
— в спиртах 557
— в фтористом водороде 247
— неводные 183
— реакция среды II — 314
— температура замерзания 167
сжимаемость II — 156 сл.
смешанные 56
содержание в атмосферных осадках 144
— в озерах 146
— в речных водах 145
термическое расширение II — 157
Соль(и)
электролитическая диссоциация 171, 175, 182 сл.; II — 290
Сольваты 155, 158
Сольволиз 197
Соляная кислота 251
взаимодействие с металлами 259
диссоциация 181
крепкая 258
нейтрализации кривые 194
окисление 289
получение 250, 257 сл.
реактивная 251
соли 251, см. также Хлориды и Галиды
техническая 259
«травление» II — 199
транспортирование 259
Соосаждение II — 154
Сорбция 268
Спектр
видимая часть 81 сл.
водорода 78 сл., 83, 228
— серии 78, 79
комбинационного рассеяния 100
молекулярные 98 сл.
— вращательный 98
— колебательный 98
— электронный 98
области поглощения и цветность II — 310
полосатые 99
рамановские 100
серия Бальмера 83, 85, 228
солнечного света 41
цветовое восприятие глаза II — 222 сл.
электромагнитный 72, 98
Спектроскоп 41
Спектроскопические методы исследования II — 544 сл.
Спектроскопия микроволновая 99
Спин(ы)
антипараллельные 91
атомного ядра II — 555
параллельные 91
электрона 87, 224
Спинтарископ II — 524
Спирт(ы) 539, 557
сухой II — 176
твердый 560
Спички, составы для изготовления 443
Сплав(ы)
бериллия II — 115, 116
ванадия 482
висмута 462
вольфрама 369; II — 333
«ВК» II — 333
Деварда II — 254
для герметизации аппаратуры II — 262
железа 54, 300, 369, 647; II — 52, 254, 333, см. также Сталь(и)
жидкие II — 488
золота II — 190, 245, 254 сл.
индия II — 62
иридия II — 384
кадмия II — 189, 469
кальция 628
кобальта II — 333

Сплав(ы)
легкоплавкие 469
магнитные свойства II — 489
магния II — 115 сл.
марганца 300, 303; II — 115, 254, 384
меди 482, 628, 647; II — 62, 115 сл., 190, 245, 254
молибдена 369
монетные II — 254
мягкий припой 628 сл.
натрия 628; II — 223
никелевые II — 52, 254, 255, 333
ниобия 482
олова 469, 628; II — 62, 190, 254
платиновых металлов II — 73, 384
проба II — 254
ртути — 469; II — 182, 190 сл., см. также Амальгамы
сверхтвердые 370 сл., 534
свинца 469, 628; II — 62
серебра II — 58, 190, 245, 254 сл., 384
специальные 482
таллия II — 62
твердые II — 333
типографские 628
титана 647; II — 115
хрома 369; II — 384
цинка II — 184, 202, 287, 516 сл.
циркония 647
электрон II — 115 сл.

Сподумен II — 218
Сродство
к электрону 116, 120 сл.
Сталь(и) II — 319 сл., 329 сл.
азотирование II — 333
быстрорежущая II — 331 сл.
ванадиевая 482
введение легирующих добавок II — 331 сл.
выплавка II — 329 сл.
— кислородно-конверторным методом II — 331
— конверторным методом II — 329 сл.
— мартеновским методом II — 330 сл.
— пульверизационным методом II — 331
закалка II — 329
инвар II — 333
легированные 296; II — 320
малоуглеродистая 309
марганцовистая 300
нержавеющая II — 116, 333
пирофераль II — 332
платинит II — 333
производство II — 329 сл.
рессорная II — 116
с добавкой титана 647
— — циркония 647
специальные 369; II — 331 сл.
цементация II — 332
электросталь II — 332

Станнаты 622, 629, 632 сл.
Станнил 642
Станниоль 628
Станниты 622, 633
Станно(станн) II — 595
Станнометан 624, 640 сл.; II — 49
гомологи 641
Станнохлористоводородная кислота 635
Стеариновая кислота 565

Стекло 584 сл., 596 сл.
бутылочное 596
древнеегипетское 597
жидкое 584, 593
иенское 596 сл.
кварцевое 599 сл.; II — 531
лабораторное 596
молочное 598
нормальное 585, 596
оконное 596; II — 173
пирекс 596, 597
поглощение теплового излучения Земли 582
получение 596
пористое 599
посудное 596
растворимое 584, 592
рубиновое 630
светочувствительное II — 260
с добавками двуокисей германия и аналогов 630
серебрение 469; II — 263
сорта 596
травление 240, 248
тугоплавкое 648
увиолевое 597; II — 173
цветное 304, 597
электроламповое 596
Стекловолокно 599; II — 38
Стеклообразное состояние вещества 597
Стеклопластики 599
Стекляная
вата 599
нить 599
Стекольное производство 585, 598
Стеллит II — 333
Стереоизомерия 567 сл.
Стерический фактор 129
Стибин 463, 470
Стимуляторы роста 303
Стишовит 589
Стратосфера 37
Строицианит II — 159
Стронций II — 112, 159, 164, см. также Щелочноземельные металлы
азид II — 174
алюминат II — 40
аммиакаты II — 168 сл.
атом, ионизация II — 164
— поляризации II — 300
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227; II — 112, 164
— электросродство II — 480
— энергетические уровни II — 164
ацетат II — 175
бикарбонат II — 162
боранат (боргидрид) II — 26
валентность II — 160
в природе II — 146, 159, 165 сл.
галиды II — 160, 172 сл., 285, 304, 507
галлат II — 63
гидрид II — 160, 167 сл., 483
гидроксомагниезат II — 118
гидроксососкандат II — 74
гидроокись 302; II — 160, 170, 172, 511
гипомарганат 306
гипонитрат 425
изотопы II — 164
ион, гидратация 210
— поляризация II — 300 сл.

Строиций
— радиус II — 131 сл., 149 сл.
кадмат II — 195
карбонат II — 161, 172, 178, 287, 517
карбонил II — 169
комплексы II — 517, 522
кристаллическая решетка II — 474
надперекись II — 228
ниобаты 488
нитрат 247; II — 161, 172, 174 сл., 518
нитрид II — 160, 168
нитридгалиды II — 169
нитриты II — 522
окислительно-восстановительные потенциалы II — 167
окись II — 132, 160, 170, 510
оксалат II — 172, 175
органические производные II — 494
открытие II — 164
перекись II — 171
перхлорат 264; II — 202
полисульфиды II — 178
получение II — 159
свойства физические II — 159, 166 сл., 474 сл.
— химические II — 160, 167
селенид II — 178
силициды II — 170
скандат II — 74
соединения II — 161, 167 сл.
— цветность II — 289
субнитрид II — 168
сульфат(ы) 247; II — 161, 172, 176, 287, 516, 517
сульфид II — 156, 160, 177
теллурид II — 178
тиосульфат II — 178
тиоцинкат II — 205
трисериой кислоты соль 341
физиологическое действие II — 172
фосфаты II — 175
фосфид II — 169
фторид 247; II — 160, 172, 285, 304, 507
фторосиликат 603
хромат II — 172
цианид II — 169
Структура твердых тел, см. Кристаллические структуры
Субборные кислоты II — 17
Сублимация 141
Суглинки II — 41
Субнитриды II — 168
Субтетрабораты II — 17
Сулема II — 184
Сульфамид(а), производные 398, 399
Сульфаминовая кислота и ее соли 398, 510
Сульфаидисульфоиовые кислоты 331
Сульфаимоносульфоиовые кислоты 334
Сульфануры 400
Сульфаны 325, 328, 331
Сульфат(ы) 151, 181 сл., 297, 303 сл., 317, 327, 380, 385, 394 сл., 406, 442, 449, 469, 485, 623, 635, 638; II — 12, 34, 53 сл., 65 сл., 72, 75 сл., 84, 89 сл., 121, 161, 172, 176 сл., 184, 241, 267, 276 сл., 290, 363, 374, 398, 403, 424 сл., 516 сл., 596
в природе 344
диссоциация II — 287
Сульфат(ы)
ион, гидратация 210
— деформируемость II — 281
— заряд II — 519
— радус II — 157
ионизация в растворах II — 516
комплексные 472, 650 сл.; II — 12, 34, 100, 107, 109, 176, 202, 274, 424 сл., 517
кристаллогидраты II — 516
нормальные (средние) II — 516
растворимость 190, 192 сл., II — 172, 516
— в серной кислоте 337
— в фтористом водороде 247
Сульфатный буфер 339
Сульфатоаураты II — 278
Сульфгидрильная группа 323, 558
Сульфид(ы) 194, 287 сл., 302 сл., 313, 323 сл., 339, 375, 378, 457 сл., 465, 473 сл., 484, 489 сл., 594, 610 сл., 617, 639 сл., 648, 655; II — 12 сл., 47, 66 сл., 76 сл., 85 сл., 109, 111, 116, 124, 156, 160, 177 сл., 183, 204 сл., 212, 242, 246, 268 сл., 274, 278, 302, 310, 363 сл., 374 сл., 398 сл., 404 сл., 411, 595
ион, в комплексах II — 205, 269
— концентрация 194
— поляризация II — 302
цветность II — 289
Сульфимида производные 398 сл.
Сульфиновокислые радикалы 399
Сульфит(ы) 313, 314, 330, 333, 357; II — 203, 241, 267, 278, 398, 403, 408, 521
ион, в комплексах II — 278, 398, 408, 425, 521
— зариды II — 519
Сульфитный щелок 330
Сульфо(сульф) II — 595
Сульфоксилаты 332 сл.
Сульфоксиловая кислота 333
Сульфоиовокислые радикалы 403
Сульфоны 566
Сульфурила производные 315, 334, 335, 406
Суперфосфат 440, 453
Сурик 622, 632
Сурьма 382, 462, 466
аллотропия 468
амальгама II — 191
атом, раднус II — 147
— электронное строение 89, 227, 234, 382, 466
— электросродство II — 480
валентность 465
«взрывчатая» 468
висмутат 473
в природе 462
галиды 432, 465 сл., 474 сл.; II — 346
гидриды 471, см. также Стибин и Сурьмянистый водород
гидроокись 464, 473, 475; II — 511
гипоборат II — 24
изотопы 466
интерметаллиды II — 487 сл.
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 131, 148
комплексы 466, 474 сл.; II — 346, 505, 517
кристаллическая структура 467

Сурьма
нитраты 471, 473
нитриды 478
окислительно-восстановительные потенциалы 469
окислы 463 сл., 471 сл., 480; II — 306, см. также Сурьмяный ангидрид
оксогалиды 475 сл.
органические производные II — 493, 499
ортофосфат 471
получение 462; II — 251
применение 468
радиус межмолекулярного контакта II — 143
— свойства физические 462 сл., 467 сл.; II — 474 сл.
— химические 463, 465, 469, 478
селениды 473
сплавы 469, 628
сульфаты 469, 471, 472, 474; II — 516 сл.
сульфиды 465, 473 сл.
теллуриды 473
тиогалиды 478
тиокислоты 466, 474
физиологическое действие 463, 469
фтороинтраты 476
Сурьма(III) 463 сл., 469 сл.; II — 313, 346, 493, 499, 511
Сурьма(V) 431, 432, 464 сл., 471 сл.
Сурьмяная кислота и ее соли 465; II — 511
Сурьмянистая кислота и ее соли 464
Сурьмянистый водород 463, 470; II — 484 сл.
Сурьминый
ангидрид 464, 472, 480; II — 510 сл.
блеск 462
Суспензия 153 сл.
Сцинтилляция II — 232, 524
Счетчик ионизационный II — 531
Сырье комплексное II — 251

Таллий II — 5, 59, 60, 232
алаиаты (алюмогидрид) II — 68, 71
амальгама II — 191
атом, радиус II — 147
— сродство к электрону II — 60
— электронное строение 227; II — 560
— электросродство II — 480
ацетилацетонат II — 71
бораиаты (боргидриды) II — 68, 71
бромат II — 71
валентность II — 59 сл., 63
в природе II — 59
галиды 247; II — 60, 63 сл., 70 сл., 285, 306, 308, 313, 424, 507, 508
галлаиат II — 68
гидриды II — 71
гидроокиси II — 59 сл., 63, 70, 279, 511
закись II — 60, см. также Таллий, окислы
изотопы II — 60, 537
иодат II — 71
ион, гидратация 210
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 148
карбонат II — 71, 279, 517
комплексы II — 65 сл., 71, 505, 509, 547 сл., 529

Таллий
кристаллическая решетка II — 474
нитраты 183; II — 60, 66, 71, 518
нитрид II — 71
окислительно-восстановительный потенциал II — 62 сл.
окислы II — 59, 63, 70, 72, 510
оксогалиды II — 65
оксосульфид II — 67
органические производные II — 496 сл.
открытие II — 60
перхлорат 253; II — 60, 66, 71, 279
перренат 309
получение II — 59, 61
применение II — 62
роданид II — 71
свойства физические II — 59, 62, 474 сл.
— химические II — 59, 62 сл.
селенид II — 70 сл.
сплавы II — 62
сульфаты 60, 65 сл., 71, 279, 520; II — 516
сульфиды II — 67, 70 сл.
теллурид II — 70 сл.
физиологическое действие II — 62
фосфат II — 71
фосфиды II — 67
фтороталлат II — 65
хлорат II — 60, 71
цианиды II — 71, 509
циклопентадиенил II — 71
Таллий(I) 253; II — 59 сл., 65 сл., 70 сл., 279, 285, 306, 313, 507 сл., 517, 518
Таллий(III) II — 63 сл., 72, 424, 520
Тальк 594 сл.; II — 156
Тантал 382, 478, 481
алкоголиты 557
атомов, ионизация 481
— радиус II — 147
— электронное строение 227, 234, 382, 481
бериллид II — 125
борид II — 9
валентность 479 сл.
в природе 479
галиды 480, 485 сл., 489 сл.; II — 430
гидрид 482
гидроокиси 484, 485, 490; II — 511
ион, радиус II — 131
карбиды 534
карбонильные производные 517
комплексы 480, 486 сл., 517, 528, 554, 556; II — 430, 505, 528
кристаллическая решетка II — 474
нитриды 487, 490
нитрилхлориды 487
окислительно-восстановительный потенциал 482 сл.
окислы 480, 484, 487 сл.; II — 304, 510
оксогалиды 487
оксонитраты 485
оксонитрид 487
оксосульфаты 485
оксофосфаты 485
органические производные II — 500
открытие 481
перекисные соединения 485
поглощение водорода 479, 481 сл.
получение 479, 481
применение 482

Тантал
роданиды 527, 528
свойства физические 479, 481; II — 474 сл.
— химические 479, 481 сл.; II — 229
селениды 489 сл.
силициды 588
сульфат 485
сульфид 489
теллуриды 489
физиологическое действие 482
фосфат 485
фосфиды 490
циклопентадиена производное 552
Тантал(II) 491
Тантал(III) 490
Тантал(IV) 487 сл.; II — 304
Тантал(V) 480, 484 сл.; II — 430, 510, 511
Танталаты 480, 484 сл.
Танталовые бронзы 488
Танталовый ангидрид 484, см. также Тантал, оксиды
Танталит 479
Тартраты 564
Таутомерия 520, 562, 568, 633
Твердость 107 сл.
шкала II — 156
Твердые вещества, см. также Кристаллы
бесцветные II — 310
возгонка 134
непрозрачные II — 310
очистка 163
перенасыщенные растворы 158
плотность 58
прозрачные II — 310
расплывание на воздухе 165 сл.
растворимость в воде 163
— в неводных растворителях 157 сл.
— в перегретом водяном паре 163
сдвиг слоев кристаллической решетки 111
структура 107—114, см. также Кристаллические структуры
Теллур 311, 351, 354
аллотропия 356
атом, радиус 96
— ионизация 354
— поляризация II — 300
— электронное строение 227, 311, 354
— электросродство II — 480
— энергетические уровни 354
в природе 351
галиды 352, 359 сл.; II — 45, 428
гетерополикислота II — 433
гидроокись II — 511
диаграмма состояния 356
добыча 352
изотопы 354; II — 551
ион, поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 148, 150
— комплексы II — 45, 269, 428, 505
молекула, диссоциация 356 сл.
интридное производное 396
окислительно-восстановительные потенциалы 358
окислы 353, 354, 357, 360, 364
оксогалиды 361, 364
органические производные II — 500
открытие 354
очистка 355
получение 355
Теллур
применение 355
радиус межмолекулярного контакта II — 143
свойства 295, 352, 356 сл.
соединения как каталитические яды 350
сульфиды 357
сульфит 357
физиологическое действие 357 сл.
цианид 523 сл.
Теллур(II) 357, 359
Теллур(IV) 353, 357, 359 сл.; II — 45, 420, 511
Теллур(V) 364
Теллур(VI) 353, 354, 359, 364; II — 430
Теллурат(ы) 353, 363
ион II — 519
Теллурид(ы) 352, 358, 458, 473, 489 сл., 594, 639, 648, 655; II — 48, 66, 68, 90, 124, 178, 206, 242, 269, 363 сл., 399, 404, 411
Теллуристая кислота 353 сл.
Теллурит(ы) 353, 361
ион II — 519
Теллуровая кислота и ее соли 353, 362; II — 511
Теллуроводород и его соли 352 сл., 358; II — 484 сл.
Теллуропентатионовая кислота и ее соли 361
Теллуроцианид тетраэтиламмония 555
Температура(ы)
абсолютная 23
абсолютного нуля 45, 141
в зоне деления ядер II — 582
возгонки 141
воспламенения 532
вспышки 533
замерзания 59
— растворов 166 сл.
затвердевания 59
и энергия связи 38
каления 45
канала молнии 45
кипения 42, 59, 62; II — 307 сл.
— растворов 166
критическая 39, 142
околозвездных областей 118
плавления 42, 59, 61 сл., 107 сл.
пламени, см. Пламя
поверхности Солнца 118
регулятор 269
реперные точки 141
сверхвысокие 45
сверхнизкие II — 340, 555
сгорания элементов в кислороде II — 512 сл.
смешения 162
электрической дуги 45
Температурные шкалы
абсолютная 45, 141
Цельсия 45, 141
— основные точки 141
Теория
атомистическая 19
атомно-молекулярная 7—33, 212, 216
Бертолле 90
Бора — Зоммерфельда 86
валентности 91
— спиновая 228 сл.

Теорни
вероятностей 127
водородиого атома 77—86
— — Зоммерфельда 80
Дальтоиа 216
запаха веществ II — 414
зониая 112
кваитован 78
кинетнческан газов 63 сл.
кислородиая, Лавуазье 291
кнслот и оснований, протоинан 179
— Льюиса 411
координиационная II — 451
космогоиическан 216, 569
кристаллического поля II — 451
молекуляриых орбит II — 472
иаправлеииых валентиостей II — 427
полн лигаидов II — 451 сл.
происхождеиин нефти 578
разбавлениых растворов 168
растворов, физическая 155, 169
— химнческая 155, 169
стереохимическая, обоняиия II — 144
строеиия атомов и периодический закои Меиделеева 221
— Бутлерова 27
флогистоиная 17, 291
химического строения 542
электролитической диссоцнацни 171 сл., 179
электрохимическая Берцелиуса 21, 90
Теплоемкость атомная 25
Теплота
адсорбции 268
атомизации элементов II — 477
единицы нзмереиия 25
нспареиия 44, 138 сл.
иейтралнзации 194
образоваиия 546; II — 474, 513 сл.
плавлеиия 44
раствореиия 154, 158
реакции 129, 148
сгораиия 545 сл.
сублимации 141
Тербий II — 78, 80, см. также Лаитаииды
атом, радиус II — 147
— электрониое строеиие 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
галиды II — 83, 89
гидроокиси II — 79, 83
нзотопы II — 80
иои, раднус II — 79, 148 сл.
иитрид II — 86
окнслительно-восстаиовительиый потенциал II — 88
окислы II — 82, 88
открытие II — 80
парамагиетизм II — 338
свойства II — 78 сл.
Тербий(III) II — 79, 82, 83
Тербий(IV) II — 89
Терилеи 560
Термит II — 38
Термодиамика 53
Термометры
иизкотемпературные II — 191
сопротнвлеиия II — 383
Термопары II — 383 сл.
Термосфера 37
Термохнмин 51, 53
Термоэлемеиты II — 384
Термоядериые процессы II — 586—589
Тернариые соединеиия II — 305
Тетраборан, производные II — 29
Тетрабораты II — 6 сл., 11 сл.
Тетраборнан кислота II — 6, 11
Тетрабромэтан 553
Тетрагидрофураи 559
Тетрагидрофурана кристаллосольваты 591, 655, 656; II — 75
Тетраконтан 536
Тетраметафосфат 452
Тетраметнламина окись 555
Тетраметиламмоний
амальгама II — 191
в комплексах II — 12, 120
гидроокись 555
надперекись II — 228
озоиид II — 229
соли 555; II — 18, 25 сл., 236
Тетраметнлсвииец II — 492 сл., 497 сл.
Тетраметнлсилан II — 493, 497
Тетраиитрометаи 565
Тетраснлаи 603
Тетратиоиаты 332 сл., 342
Тетратиоиовая кислота 334
Тетрафосфорнан кислота и ее соли 452
Тетрафторгидразии 404 сл.
Тетрафторэтнлеи 553
Тетрахлороплатоат 409
Тетрахроматы 372
Тетрахромовая кислота II — 433
Тетраэтнлсвииец 579; II — 497
Тетрил 565
Тефлон 554
Техиетат(ы) 299, 307, 309; II — 313
Техиецневая кислота 298 сл., 308 сл.; II — 313, 511
Технециевый аигидрид 298 сл., 302, 307 сл.
Технеций 238, 296, 299
атом, иоиизация 300
— радиус II — 147
— электрониое строеиие 89, 227, 238, 299 сл.
валентиость 297
в прнроде 296
галиды 304 сл.; II — 430
гидрнды 310
изотопы 299; II — 573
ион, радиус II — 131
карбид 534
карбонил 516; II — 444
карбоиилгалиды 516
комплексы 522, 528, 551; II — 454, 505, 509
интрозилпроизводные 424
окислительио-восстаиовительные потенциалы 302
окислы 298 сл., 305, см. также Техиециевый ангидрид
оксогалиды 306, 307, 310
отделение от реиия 301
открытие 299
получеиие 301
радиоактивиый, сиитез II — 568
роданиды 528
свойства физические 296, 301; II — 474
— химические 296 сл.
сульфиды 305, 309
циаииды 522; II — 509
Техиеций(II) 303

Технеций(III) 304
Технеций(IV) 298, 305
Технеций (V) 306
Технеций (VI) 307; II — 430
Технеций (VII) 298 сл., 309, 310
Технецногидриды 310
Тиксотропия 618
Тиоантимонила соли 478
Тиоарсенаты 466
Тиоарсениты 466
Тиоаураты II — 278
Тиобромноватистая кислота 325
Тиованадаты 484
Тиовисмутила соли 478
Тиовольфрамовые кислоты и их соли 375
Тиогалиды II — 16, 66, 269, 478, 602
Тиогаллаты II — 66
Тиогерманаты 624
Тиогерманиевая кислота и ее соли 624
Тиогипобромиты 325
Тиоиндаты II — 66
Тиокарбамид 519
Тиокарбонаты 518 сл.
Тиокарботиазид 519
Тиокремневая кислота 594
Тиометаборaты II — 13
Тиометаборная кислота и ее соли II — 13
Тиомононадугольная кислота и ее соли 518 сл.
Тиомочевина 519; II — 403
Тиомышьяковая кислота 466
Тиомышьяковистая кислота 466
Тионаты 332
Тионил
  азид 406
  галиды 330 сл.
  имид 398 сл., 399
  цианид 524
Тиооловянная кислота 624
Тиоперборaты II — 13
Тиоренниевая кислота и ее соли 309
Тиоселенаты 361, 363
Тиоселеновая кислота и ее соли 361, 363
  диэфират 363
Тиосемикарбазид 519
Тиосерная кислота 314, 333 сл.
Тиосернистая кислота 327, 331
Тиосиликаты 596
Тиостаннаты 624, 639
Тиосульфат(ы) 314 сл., 331, 334; II — 178, 267, 275
  комплексные II — 203, 247, 398
Титанит 654
Тиоугольная кислота и ее производные 518
Тиофосген 519
Тиофосфаты 458
Тиофосфиты 458
Тиофосфористая кислота 458
Тиофосфорная кислота 458
Тиохромит 379
Тиоцианаты II — 205
Тиоэфиры 560
Титан 492, 643, 645
  алкоголят 651
  аланат (алюмогидрид) II — 49
  амиды 652, 654 сл.
  аммиакаты 652, 654 сл.
  аналоги 643—657
  атом, ионизация 646
  — радиус II — 147
Титан
  — электронное строение 89, 227, 492, 645 сл.
  — электросродство II — 480
  — энергетические уровни 226
  биологическая роль 646
  бораиат (боргидрид) II — 26
  бориды II — 9
  валентность 644
  в природе 507, 643, 646; II — 38, 461
  галиды 432, 601, 645, 646, 652 сл.; II — 68, 305, 312, 508
  — окраска II — 311, 312
  гетерополикислоты и их соли 650
  гидрид 647
  гидроокиси 644, 649, 654; II — 511
  добыча 648
  изополикислоты и их соли 650
  изотопы 645
  имидные производные 655
  ионы, гидратация II — 451
  — поляризация II — 301
  — радиус II — 131 сл., 148 сл., 450
  — размер II —130
  — энергетические уровни 226
  интерметаллиды II — 341
  как катализатор 647
  карбид 649; II — 156
  карбонил 656
  комплексы 645, 650 сл.; II — 449, 505, 517
  кристаллическая решетка II — 474
  металлический, активность 646
  надкислоты и их соли 650
  нитраты 651; II — 521
  нитриды 649
  нитрогалиды 652
  окислительно-восстановительный потенциал 648
  окислы 349, 644 сл., 648, 654, 655; II — 145, 289, 304, 510, 512 сл.
  оксалаты 651
  оксохлорид 652
  органические производные II — 498
  открытие 645
  парамагнетизм II — 337
  перекисные соединения 650 сл.
  поглощение, водорода 647
  — кислорода 647
  получение 643, 646, 656
  применение 644, 647
  свойства физические 643, 646; II — 474 сл.
  — химические 643 сл., 646 сл., II — 229
  селениды 648, 655
  силициды 649, 655
  спектр 74
  сплавы 647; II — 115
  сульфаты 650 сл., 655
  сульфиды 648, 655
  сульфохлорид 648
  теллуриды 648, 655
  триметиламина производные 601, 654; II — 68
  физиологическое действие 646
  фосфиды 649
  «цены» 653, 655
  циклопентадиенилы 656; II — 498
Титан (нульвалентный) 656
Титан(I) II — 305

Титан(II) 655; II — 145, 289, 451, 514
Титан(III) 432, 654 сл.; II — 312, 314
Титан(IV) 349 сл., 644 сл., 648 сл.; II — 304, 312, 508, 510 сл., 521
Титанаты 644 сл., 649 сл., 653; II — 144
Титанила соединении 645, 650, 651
Титанаты 654
Титанобромистоводородная кислота 653
Титанонодистоводородиан кислота 653
Титаномагнетиты 646
Титанофтористоводородная кислота 653
Титанохлорнстоводородная кислота 653
Толуол 551
Томасшлак II — 330
Томпак II — 254
Топаз 594; II — 156
Топливо
  газообразное 495, 513
  моториая 579
  октановое число 579
  реактивное 50, 117, 122, 241 сл., 246, 402
  твердое 394
  теплотвориан способиость 546
Топография поверхности и катализ 350 сл.
Торий II — 91, 94, 534, см. также Актиниды
  азотсодержащие производиые II — 111
  амальгамы II — 191
  антимониды II — 111
  арсениды II — 111
  атом, радиус II — 147
  — электронное строение 227; II — 91
  атомное ядро, делеиие II — 582, 585
  — сеченне захвата II — 565
  бораиат (боргидрид) II — 108
  бориды II — 111
  валентность II — 92 сл.
  висмутиды II — 111
  в природе II — 91 сл., 95
  галиды II — 106, 107, 110, 508
  гидриды II — 97 сл.
  гидроокисн II — 105, 108, 511
  извлеченне 656
  α-излучение II — 525
  изотопы II — 94, 523
  имид II — 111
  имидоинтрид II — 111
  интерметаллиды II — 487
  ион, эффективный радиус II — 148 сл.
  карбиды II — 111
  карбоиаты II — 108, 517
  карбоиил 656
  комплексы 655; II — 106 сл., 110 сл., 304, 431, 505, 517 сл., 521
  кристаллическая решетка II — 474
  нитраты II — 107, 518, 521
  нитриды II — 110 сл.
  нитрогалиды II — 111
  окислительно-восстановительные потенциалы II — 98
  окислы 496; II — 105, 110 сл., 304
  оксогалиды II — 107
  оксосоединд II — 108
  оксотеллурид II — 108
  перекисные соединения II — 108
  получение II — 95
  радиоактивный ряд II — 526—527
  роданиды 655; II — 107
Торий
  свойства физические II — 92, 95, 474 сл.
  — химические II — 91 сл., 96 сл.
  селеииды II — 108, 109
  силицид II — 111
  сульфаты II — 107, 516
  сульфиды II — 108 сл.
  сульфиты II — 521
  теллуриды II — 108, 109, 111
  фосфиды II — 111
  циклопеитадиенилы II — 108
Торий(II) II — 110 сл.
Торий(III) II — 109 сл.
Торий(IV) 496, 655; II — 105 сл., 304, 508, 511, 516 сл., 521
Торит II — 92
Тортвейтит II — 73
Торф 572, 575 сл.
Точка(и)
  изоэлектрическая 195, 617
  кипеиия 42
  Кюри II — 339
  Нэеля II — 339
  плавлеиия 42
  превращения II — 57
  реперные 141
  тройная воды 134
Трансурановые элементы II — 568 сл., 573 сл., 594
  синтез II — 568, 573 сл.
Трансформатор тепловой 269
Трепел 593 сл.
Трехокиси 54
«Триады» Доберейнера 216 сл.
Триады элемеитов II — 318—462
Триаконтан 536
Трнацетилен 535
Триболюминесценция II — 205
Триборан производные II — 29
Трибутилфосфат 565
Тридимит 588 сл.
Трииодноватая кислота 283
Трилоны 564; II — 435
Триметафосфаты 450, 452
Триметиламин(а) 555; II — 489
  комплексы II — 45, 50, 120
  окись II — 19
  производные 601, 654; II — 19, 26, 68
Триметиларсин II — 499
Триметилметан 549
Триметилнитроксид II — 519
Триметилсилил II — 121
Триметилфосфина производные 601; II — 50, 68, 499
Триннитрометан 565
Трисерная кислота и ее соли 341
Трисилан 603
Трисилилмышьяк 605
Трисилилсурьма 605
Трисилилфосфор 605
Тритон II — 586
Тритноугольная кислота 518; II — 572 сл.
Тритий 118; II — 563, 573, 586
Трнурет 510
Трифениларсин II — 499
Трифенилламин II — 499
Трифенилфосфин II — 489
Трифосфин 444
Трифосфорная кислота и ее соли 452
Трифторацетаты 563

Трифторметан 530
Трифторметил 531 сл.; II — 102
Трифторметилсульфоновая кислота 531
Трифторуксусная кислота 531, 563 сл.
Трихинон 513
Трихлорсилиламин 602
Трихроматы 372
Трихромовая кислота II — 433
Триэтиламмония солн II — 25
Трон II — 240
Тропосфера 37
Тротил 565
Тулий II — 78, 80, см. также Лантаниды
  атом, радиус II — 147
  — электронное строение 227; II — 78
  бориды II — 86 сл.
  галиды II — 83, 90
  гидроокись II — 83
  нон II — 149
  нитрид II — 86
  окись II — 82
  парамагнетизм II — 338
  свойства II — 81
Тулий(II) II — 90
Тулий(III) II — 82, 83
Туманы 132, 611

Угарный газ 495
Углеводороды 498, 538
  ненасыщенные 538
  непредельные 538, 552
  предельные II — 600
  циклические 550 сл.
Углеводы 540 сл.
  в живом организме 579
  в пищевых продуктах 580
  синтез 543
«Углекислота» 493, 507
Углекислый газ 492, 493, см. также Углерод(а), двуокись
  атмосферы 34, 581 сл.
  поглощение II — 171
  — инфракрасных лучей 581
  роль в природе 570 сл.
Углерод(а) 492—535
  аморфный 493, 499, 506
  атом, радиус 96, 549
  — направленность связей 548
  — электронное строение 76, 89, 227, 499
  — электросродство II — 480
  атомное ядро II — 565
  — — энергии связи II — 550
  валентность 76, 229, 291, 499
  в природе 118, 146, 492 сл., 567, 581; II — 464
  галиды 94, 495, 497, 519, 529 сл.; II — 506 сл.
  — смешанные 530
  двуокись 34, 493, см. также Углекислый газ
  — гидрат 159
  — жидкая 507
  — ион, эффективные заряды II — 514
  — кристаллогидрат 508
  — молекула, структурные параметры 96; II — 514
  — поглощение II — 171
  — получение 493, 507; II — 122
  — применение 507 сл.
  — растворимость 161, 162, 508
Углерод(а)
  — свойства физические 493, 507; II — 511, 519
  — — химические 493 сл., 510; II — 511
  — твердая 507 сл.
  — теплота образования 645; II — 465, 510, 512, 513
  — физиологическое действие 508
  — эфират 508
  диаграмма состояния 493; II — 328 сл.
  изотопы 499; II — 538
  — поляризация II — 301
  — размер II — 130, 131
  координационное число 642 сл.
  круговорот 569—582
  модификации 493, 506
  «недокись» 513
  нитрид 529
  окисление 577
  окислительно-восстановительные потенциалы 507
  окись 494
  — аналитическое определение 512
  — в комплексах II — 443 сл., 514
  — горение 512
  — как восстановитель 512
  — молекула, структурные параметры 511; II — 514
  — окисление 512
  — поглощение II — 264
  — получение 494 сл., 511 сл.
  — поляризация II — 300
  — предельно допустимая концентрация 511
  — пределы воспламеняемости 532
  — применение 495
  — радиус межмолекулярного контакта II — 143
  — растворимость 161
  — свойства физические 494 сл., 511; II — 519
  — — химические 296, 314, 495 сл., 512, 518; II — 226
  — температура пламени 512
  — физиологическое действие 511
  — фторпроизводные 530
  оксамид 523
  оксигалиды 514
  перекисные соединения 509, 514
  свойства физические 493
  — химические 493 сл.
  селенооксись 514
  сероокись 513 сл.
  стекловидный 506 сл.
  теллурооксись 514
  тионедооксись 518
  тиокись 518
  электросродство 94
Углеродная
  единица 23
  цепь 535 сл., 543 сл.
Уголь (Угли)
  активированный 266, 267, 495
  бурый 575
  газификация 576
  действие азотной кислоты 417
  древесный 266, 493, 499, 506
  животный 506
  ископаемые 571, 572, 576
  каменный 575, 576, 582; II — 60

Уголь
костяной 506
кровяной 506
сгорание в печах 495
Угольная кислота 494, 508; II — 215, 511
константы диссоциации 176, 509; II — 512
хлорангидрид 496
Удельная тяга 50
Удельный импульс 50
Удобрения 383, 436, 437, 440; II — 215
азотные 393 сл.
калийные II — 215
«марганцовые» 300
смешанные 453
«углекислое» 508
фосфорные 453
Уксусная
кислота 531, 563 сл.
— диссоциация 176, 181, 183, 186, 352
— ледяная 563
— нейтрализации кривые 194
— соли 563
— этиловый эфир 565
эссенция 563
Уксусный
альдегид 348
ангидрид 563
Ультрамарин II — 43
Ультрафильтры 613
Упаковка шаров плотная II — 145 сл.
Уравнение
Ван-дер-Ваальса 104
взаимосвязи массы и энергии II — 550
волновое 85
де-Бройля 85
Клайпейрона — Менделеева 23, 33
Мозли 76
поляризости 94; II — 481 сл.
реакций, см. Химические реакции, уравнения
состояния газов 23, 104
термохимические 53
Шредингера 85
Уран 67; II — 91, 94, 528, см. также Актиниды
азотсодержащие производные II — 111
алкоксидные производные II — 104
амальгама II — 191
антимонид II — 111
арсенид II — 111
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 91
атомные ядра, деление II — 576, 580 сл.
— — осколочные II — 581
— — сечение захвата II — 565, 582
— — энергетический барьер II — 564
ацетилацетонат II — 108
ацидо-комплексы II — 505
бериллид II — 125
боргидрид II — 108
бориды II — 111
валентность II — 92, 93, 105
висмутиды II — 111
в природе II — 91 сл.
галиды II — 93, 101 сл., 104, 106, 107, 109, 430
гидраты перекиси II — 102 сл.
гидрид II — 97 сл.
Уран
гидроокиси II — 93, 105, 106, 511
дипиридильные производные II — 111
изотопы II — 95, 577, 579, 583, 585
имодохлорид II — 111
ионы, эффективный радиус II — 148, 149
карбиды II — 110, 111
комплексы II — 104, 105, 107, 191, 505, 517, 521
нитриды II — 110, 111
нитрогалиды II — 111
окислительно - восстановительные потенциалы II — 98
окислы 349; II — 92 сл., 99, 101, 103 сл., 110 сл., 304
оксогалиды II — 102, 104, 107, 110
оксоселенид II — 108
оксотеллурид II — 108
перекисные производные II — 102
период полураспада II — 530
плавление, точка 60
поглощение водорода II — 98
получение II — 96, 585
применение 349; II — 95, 579
радиоактивность II — 523
радиоактивный ряд II — 526 сл., 575
свойства физические II — 92, 96, 474, 475
— химические II — 92 сл., 95 сл.
селениды II — 108, 109, 111
силицид II — 111
сульфаты II — 517
сульфиды II — 102, 108 сл.
сульфиты II — 521
теллуриды II — 108, 109, 111
физиологическое действие II — 93
фосфиды II — 111
циклопентадиенил II — 108, 110
циклопентадиенилхлорид II — 108
Уран(II) II — 110 сл.
Уран(III) II — 94, 108 сл.
Уран(IV) II — 105 сл., 304, 430, 511
Уран(V) II — 93, 103 сл.
Уран(VI) II — 92 сл., 101 сл., 511
Уранаты II — 93, 99 сл.
Уранил(а)
ацетаты II — 100
галиды II — 100 сл.
гидроокись II — 100
ион II — 93, 105
карбонат II — 100
комплексы II — 100 сл.
нитрат II — 93, 100 сл., 430 сл.
перхлорат II — 100, 101
роданид II — 101
соли II — 100 сл.
сульфаты II — 100 сл.
сульфид II — 101
этоксид II — 101
Уранинит II — 92, 95
Урановая кислота II — 93, 99

Фаза 134
Фазовые переходы II — 338 сл.
Файберфракс II — 38
Фарфор II — 42
Фаянс II — 42
Фенакит II — 114
о-Фенантролин в комплексах 557

Феиил II — 596
в комплексах II — 494
фенилларсиловые производные II — 386
Фенол 279, 558
Ферменты 346
Ферми II — 557
Фермий II — 91, 94; см. также Актиниды
атом, строение 227; II — 91
валентность II — 92, 110
изотопы II — 95
радиоактивность II — 574
синтез II — 568 сл.
Ферраты II — 324, 377
Ферринатрит II — 374
Ферриты II — 329, 367
Феррицианид(ы) 563; II — 323 сл., 370 сл., 509
Ферро(ферр) II — 595
Феррованадий 482
Ферровольфрам 369
Ферромагнетизм II — 329, 338 сл.
Ферромагнетик II — 339
Ферромарганец 296; II — 332
Ферромолибден 369
Ферониобий 482
Ферросилиций 587; II — 332
Ферротитан 647
Феррохром 369
Ферроцен 552
Ферроцианид-ион II — 509
Ферроцианиды II — 322, 360 сл.
Ферроциркоиий 647
Фехраль II — 333
Физико-химический анализ II — 51 — 59
Физическая химия 66, 70, 71
Фиксаж II — 261
Философский камень 8, 16; II — 277
Фильтрование 131
Фильтр(ы) 613
для обеззараживания воды II — 257
Флогистон 10, 17, 291
«Флокс» 242
Флотация руд II — 251 сл.
Флуобрен 553
Флуоресценция II — 190
Флюаты 603
Флюорит 239; II — 159, 173
кристаллическая структура II — 144 сл.
твердость II — 156
Флюсы II — 36, 319
Фомалюм II — 36
Фоионы II — 305
Формалин 560
Формальдегид 333, 560
Формамид 562 сл.
Формиат(ы) 440, 562, 633; II — 157, 175
Формулы химические 27 — 33, 568; II — 591 — 594
истинные 28, 33
неорганических соединений II — 591—594
простейшие 28, 33
структурные 29, 33, 542
установление 29
Формульный вес 29
Форстерит II — 114
Фосген 495 сл., 514, 547
Фосгеноксим 514
Фосфам 459
Фосфат(ы) 385, 440, 443, 449 сл., 485, 563, 602, 651 сл.; II — 34, 47, 66, 72, 76, 123, 161, 175, 203, 265, 275, 596
ионы 449; II — 157, 519
классификация 451
применение 440
растворимость в воде 440
смешанные 450, 452
соединения с перекисью водорода 453
Фосфатирование II — 344
«Фосфатный буфер» 187
Фосфид(ы) 437, 441, 444, 487, 490, 592, 640, 649; II — 14, 48, 67, 86, 111, 125, 169, 206, 212, 243 сл., 270, 341, 384
Фосфин(ы) 438; II — 375, 484 сл.
высшие 445
гидрат 159
жидкий 444
молекула, ионизация II — 304
— полярность II — 486
— строение 443
— ядерное расстояние II — 486
комплексы II — 384 сл., 389 сл., 443, 499
органические производные 444
получение 438
предельно допустимая концентрация 443
твердые 445
Фосфит(ы) 439, 446 сл.; II — 519
изомерия II — 455
Фосфитофосфаты 448
Фосфо(фосф) II — 595
Фосфонитриламид 461
Фосфонитрилгалиды 460 сл.
Фосфоинтрилгидразинид 461
Фосфоний соли 438, 444
Фосфор(а) 382, 437 — 462
азотные производные 459
аллотропия 437
амидоимиды 459
амиды 459
атом, возбуждение 231
— ионизация II — 304
— радиус 96
— электронное строение 76, 89, 227, 234, 441
— электросродство 94
ацидо-комплексы II — 505
белый 437 сл., 442, 443, 457; II — 531
валентность 231, 443
в природе 146, 437, 441, 462, 567; II — 464
галиды 440, 454 сл., 515; II — 503, 508
— жидкие 454 сл.
— комплексные 552, 555; II — 45, 64, 104, 346, 350, 352, 385 сл., 389, 394, 395, 407, 413, 465, 502
— полимерные 456
— производные 454 сл.
— смешанные 454 сл.
галороданиды 529
гетерополикислота II — 433
гидразина производное 459
гидриды 445, 605
гидрофторид 454, 456
горение и средство тушения 442
изотопы II — 567
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 131

Фосфор(а)
— энергия присоединения электрона II — 316
кислоты кислородные 447, 452
— комплексные 452
— производные 460
комплексы 452, 454, 478, 486, 552, 555, 634, 653; II — 45, 64, 104, 346, 350, 352, 385 сл., 389, 394, 395, 407, 413, 465, 502, 505
красный 437 сл., 442, 443
надкислоты 453
нитриды 459
окисление на воздухе 445 сл.
окислы 449, 480
оксогалиды 456
оксоинтриды 460
оксосульфиды 458
открытие 441
органические производные 531; II — 493, 499
перекись 453
получение 437, 441
применение 437; II — 253
радиус межмолекулярного контакта II — 143
роданиды 529
свойства физические 437, 441 сл., 463
— химические 437 сл.
селениды 458
сульфиды 457 сл.
теллурид 458
тиогалиды 458 сл., 519
токсикологическое действие 442
фиолетовый 442
хлорокись 440, 459, 478, 486, 634, 653; II — 45, 64, см. также фосфор, оксигалиды
цианат 526
цианид 524
черный 442
Фосфор(III) 454 сл., 486, 552, 634, 653; II — 45, 64, 346, 350, 352, 385 сл., 389, 394, 395, 407, 413
Фосфор(V) 455 сл., 458 сл., 478, 480, 555, 593; II — 45, 104, 407, 465, 502
Фосфоресценция 67; II — 177, 523
цвет свечения II — 205
Фосфористая кислота 438 сл., 446 сл.
комплексы 447
соли 439, 446 сл.
Фосфористофосфорная кислота 447 сл.
Фосфористый
водород, см. Фосфин
ангидрид 438, 446
Фосфоритная мука 453
Фосфориты 437, 441
Фосфорная кислота 439
амфотерность 449
безводная 449
бутиловый эфир 565
диссоциация 173, 176; II — 512
ионизация 176
получение 439, 449
применение 449
свойства 439 сл.
соли, см. Фосфаты
строение 449
химический характер II — 511
хлорангидрид 440
«Фосфорная соль» 451
Фосфорноватая кислота и ее соли 447
Фосфорноватистая кислота и ее соли 438, 445
Фосфориовольфрамовая кислота II — 433
Фосфорные кислоты, различие 452
Фосфорный ангидрид 438, 439
взаимодействие с водой II — 511
димер 448
как осушитель 118, 449
модификации 448
теплота образования II — 510, 512
Фосфоробактерии 441
Фосфоры II — 177
Фотоаккумулятор 295
Фотографические
плейки II — 260
процессы II — 261
Фотографин цветная II — 261
Фотон 79, 85
Фотосинтез 575; II — 544
Фотоэлементы 587
Фотоэффект II — 222, 565
Франций II — 210, см. также Щелочные металлы
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II —
в природе II — 210 сл.
изотопы II — 217
открытие II — 216
перхлорат II — 231
радиоактивность II — 573
свойства II — 211 сл.
хлороплатинат II — 231
Фреоны 530
Фтор 238—249, см. также Галогены
активность металлоидная 271
атом, ионизация 242; II — 304
— поляризация II — 300
— радиус 96; II — 146
— размер 276
— сродство к электрону 242
— электронное строение 76, 89, 227, 232, 242
— электросродство 94; II — 480
— энергетические уровни 277
атомное ядро, энергия связи II — 550
валентность 229
в природе 146, 238 сл., 241, 567
гидрид-анион II — 491
жидкий 241
ион двухатомный, диссоциация II — 472
— деформируемость II — 280, 281
— ионизация II — 304
— поляризация II — 300, 302
— протонное сродство 179
— радиусы II — 131, 146, 147, 150, 483
— размер II — 130
— распределение электронной плотности II — 146 сл.
молекула, ионизация 242
— диссоциация 276; II — 472
— образование 87
— орбиты 232
— поляриость связи 94
— структурные параметры 242; II — 507
— энергия связи 90
— ядерное расстояние 96
окислы 239, 242 сл.; II — 507, 508, 514
получение 239, 241

Фтор
предельно допустимые концентрации 249
применение 239 сл., 246
присоединение по кратной связи 552
радиус межмолекулярного контакта II — 143
реакция с водородом 347
— с хлором 256
свойства физические 239, 241 сл., 270, 277
— химические 239 сл., 302, 352, 646
температура кипения и плавления 95
Фторазид 405
Фторапатит 441
Фтораураты II — 277
Фторбериллаты II — 307
Фторбромтриоксид 284
Фторгаллаты II — 65
Фториды 87 сл., 94 сл., 182, 240 сл., 256, 277 сл., 326, 393, 638; II — 72, 83 сл., 102, 156, 161, 184, 258 сл., 275, 278, см. также Галиды
двойные 278, 305, 306, 331, 372, 374, 376, 377; II — 437
диссоциация 182
ионы, в комплексах II — 100, 106, 436
— теплота гидратации 210
отравление 249
полярность связей 94, 95
растворимость в воде 241
— в жидком фтористом водороде 247
температуры кипения II — 308
— плавления 95; II — 307
цветность II — 289
Фторимии 402
Фториодтриоксид 284
Фторирование органических соединений 278
Фтористоводородная кислота 240 сл.
раствор 248
соли, см. Фториды
теплота нейтрализации 194
Фтористый водород 240
взаимодействие с водой II — 486
— с кремнием 587
— с окислами металлондов 247 сл.
гидраты 248
двойные соединения 248, 421
жидкий 247
молекула, ассоциация 246, 247; II — 485
— дипольный момент II — 492
— диссоциация 280
— ионизация 246; II — 304
— полярность молекулы II — 486
— строение и свойства 443 сл.
— структурные параметры 246
— теплота образования II — 484
— энергия связей II — 484
— ядерное расстояние 96; II — 486
отравление и помощь 249
получение 240, 246
предельно допустимая концентрация 443
применение 241, 247
растворение в воде 248
свойства, токсикологические 248, 443
— физические 240, 247, 271 сл., 280
— химические 240, 246
твердый 247
Фтористый водород
температура кипения 95
— плавления 95; II — 485
Фтористый кислород 242 сл.
Фторкремневая кислота 586
Фториитрат 432 сл.
Фториитриды 400
Фториоватистая кислота 242
производные 530
Фтороборот(ы) II — 7, 13, 18, 19
Фтороборная кислота II — 7
Фторовольфраматы 375
Фторогалловая кислота и ее соли II — 65
Фторомолибдаты 375
Фторомышьяковые кислоты 476
Фтороний-ион 247; II — 490
Фторониобиевая кислота и ее соли 486
Фторопласты 553
Фтороплатиаты II — 406
Фторорганические соединения 553
Фторосиликаты 586, 603
Фторосульфиниаты 331
Фторосульфурилазид 406
Фторосурьмяные кислоты 476
Фтороталлаты II — 65
Фторотанталовая кислота и ее соли 486
Фторотен 553
Фторохлориоватая кислота 262
Фторохлороборат II — 18
Фторохроматы 375
Фторперхлорат 264
Фторпиросульфаты 341
Фторселеновая кислота и ее соли 363
Фторсульфиновая кислота и ее соли 331
Фторсульфониаты 335 сл., 398
Фторсульфоновая кислота и ее соли 335 сл.
Фторхлораты 262
Фторхлордиоксид 263
Фторхлортриоксид 265, 336
Фульминаты 526
Фэр II — 532

Халькогены 351; II — 594
Халькозин II — 244
Халькопирит II — 244
Хелаты II — 435
Хемилюминесценция 446
Хемосорбция 268
Хемосфера 37
Хемотрон 281
Химическая
связь, см. Связь химическая
система 133
физика 66, 71
формула 568
Химические реакции
активация 129, 348
аутокаталитические 248, 333, 429
бимолекулярные 127, 128
в процессе дыхания 571
вытеснения 200 сл., 205, 207
газовые 126
гидролиза 195 сл.
диспутации 289
диспропорционирования 289
замещения 546
«зеркала» 470
и закон сохранения веса II — 558
ионные 188 сл., 391

Химические реакции
коимутации 292
металлов 392
молекуляриость 127 сл.
мономолекулярные 127
на поверхности 268
нейтрализации 56, 191, 194
необратнмые 127
обмена 190, 285, 391
обратимые 123, 126, 192
окислення 285
окисл.-восст. 285—295, 344
органнческих соединений 537 сл., 546
осаждения 413
параллельные 130, 252
побочные 130
правило ступеней 266
пятимолекулярные 128
роль катализатора 348, см. также Катализ, Катализаторы
снмметризацив 604
скорость 122
аавнснмость от поверхностн 128
— от давления 126
— от концентрацни 122
— от молекулярности 128
— от температуры 122, 295
— от энергни активации 129
— коистанта 122, 124
сопряженные 295
стерический фактор 129
с участием твердого тела 128
тепловой эффект 53, 129, 194
тетрамолекулярные 127
траиспортиые 395
трнмолекуляриые 127
уравиения 27—33, 287 сл., 291 сл.
— осиовные коэффициенты 287, 291 сл.
цепиые 250, 257, 333, 348, 422
экзо- и эндотермические 51, 125, 129
этерификации 540
Хнмическнй(ие) элемент(ы) 19; II — 464 — 482, 539, см. также Вещество
аналоги 228, 233 сл.; II — 464
атомные веса 208
валентность, см. Валентность
галогены, см. Галогены
группы II — 594
заряд ядра II — 466
ионизациоиные потенциалы II — 473
класснфнкация 92
кристаллические стуктуры II — 145, см. также Крнсталлические структуры
металлнчность 237; II — 465
металлондиые II — 465
переходиые 231; II — 426, 445
периодическая система Д. И. Менделеева, см. Периодическая система
полярнзацнониые характеристики II — 466
порядковый номер 77, 219, 221
превращеиия II — 558—566
радиус II — 466
распространенность в природе II — 464, 468 сл.
редкие 643
свойства периодические и непернодческяе 214 сл.; II — 463, 465

Химические элементы
снмволы 32; II — 591, 595
— алхнмические 8, 9, 469
— Берцелиуса 21
— Дальтона 19
систематика 212, 217 сл.
смешанные II — 537, 545
сродство к электрону 120
структура атома н атомный номер 221
«типическне» 222
трансурановые, см. Трансурановые элементы
трнад II — 318—462
четиые и иечетные II — 538
числовые характернстнки II — 591
чнстые 241; II — 248, 538
электронная оболочка II — 466
электрониые конфигурацни 89
— модели 76
электросродство II — 479, см. также Электросродство
№ 105 382, 481; II — 569, 574
Химическое равновесие 122—131
в идеальных газах 131
влияиие давления 126, 131
— температуры 131
— электрического поля 131
«замораживание» 130
иоиного обмена 190
констаита 130
смещение 125
Хямия 13
н электрнческий ток 200—211
коллоидная 614
определеиие как иауки II — 461
органическая 535, 543
пути развитня 7—16
радиационная II — 532
фнзическая 66, 70, 71
ядерная II — 523
Хлор 238, 249, 254
активиость металлоидиая 271
актнвный 261
атом, нонизацня II — 304
— поляризацня II — 300
— радиус 96; II — 146
— сродство к электрону 255
— электрониое строеиие 76, 89, 227, 238, 255
— электросродство 94
— энергетнческне уровин 277
атомное ядро, сечение захвата II — 565
валеитность 231, 286
в момент выделеиия 417
в природе 146, 249, 254, 567
изотопы 254; II — 537
нои двухатомный, диссоциацня II — 472
— деформнруемость II — 280, 281
— иоиизация II — 304
— полярнзация II — 300 сл.
— протониое сродство 179
— радиус 110, 171; II — 130 сл., 146, 150, 483
— энергия прнсоед. электрона II — 316
кислородные кислоты 254
кристаллогидраты 255
молекула, диссоциацня 256 сл., 276; II — 472

Хлор
— ионизация 255
— структурные параметры 255
— электросродство 255
— ядерное расстояние 96
молекулярные соединения 259
окислнтельно-восстановительные потенциалы 293
окислы 252, 253, 260, 262 сл.; II — 514
оксофториды 263, 265
отравление, первая помощь 250
полученне 249, 250, 258, 261, 373; II — 231
перекись 266
прнменение 249, 255
радиус межмолекулярного коитакта II — 143
растворимость в воде 255
реакция днспропорционирования 289
— замещення 552 сл.
— присоединеиия по кратной связи 552
свойства фнзнческне 249 сл., 255, 270, 271, 277
— хнмические 250 сл.
физиологнческое действие 250, 256
фторнды 94, 256, 277 сл.
Хлоразнды 406
Хлорамнн 402
Хлорат(ы) 252 сл., 261, 263, 341, 347; II — 175, 202, 265
ион, радиусы II — 157, 519
растворимость 282
Хлораураты II — 248, 276, 277, 419
Хлоргалловая кислота II — 64
Хлордиоксид-ион 263
Хлорелла 580 сл.
Хлорнды 188, 190 сл., 208, 251, 279, 326, 378 сл., 489, 519, 638; II — 72, 119, 132, 161, 302, 307 сл., 378 сл., 390 сл., 405, 451, 502, 509, 517, 557, см. также Галнды
безводные 330
в комплексах II — 100, 109, 263
внедрение в графнт 505
диссоцнацня в расплаве II — 172 сл.
ион, гндратацня 210, 255
— как стнмулятор коррознн II — 344
— полярнзацня II — 302
— сольватацня 558
растворенне в нодхлорнде 279
теплота образования II — 513
цветность II — 289
Хлорнмнн 402
Хлорнрующне вещества 279
Хлорнстая кнслота 253, 254, 263
соли, см. Хлорнты
Хлористоводородная кислота 251
взанмодействне с металлами 259
днссоцнацня 181, 558, 561
как восстановнтель 289
получение 257 сл.
растворы 558, 561
Хлорнстый водород 250 сл.
азеотропная смесь с водой 259
жндкнй 258
кристаллнческая решетка II — 305
кристаллогндраты 259
межмолекулярные снлы 106
молекула, деформируемость 106
— дипольный момент II — 492
Хлористый водород
— диссоциация 280
— ионнзация II — 304
— полярнзацня II — 300
— полярность 106; II — 486
— ядерное расстояние 96; II — 486
молекулярные соединения 376, 528
получение 258
предельно допустимая концентрацня 258
растворимость в ноде 258; II — 486 486
— в органических жндкостях 258
свойства физические 258, 271 сл., 280; II — 485, 539
теплота образования II — 484
физиологическое действие 258
энергия связей II — 484
Хлорит(ы) 253, 254, 263; II — 202, 265, 267
Хлорная
вода 250; II — 245
кислота 253, 254, 263 сл., 341; II — 511
— ангидрид 253, 264, 265
— диссоциацня 173, 264, 337, 561
— кристаллогндрат 263 сл.
— производные 264 сл.
— растворенне 173, 264, 337, 561
— солн 263 сл., см. Перхлораты
Хлорнитрат 432
Хлорнитрозилы 515
Хлорноватая кислота 252, 254, 261 сл., 287, 288; II — 511
соли, см. Хлораты
Хлорноватистая кислота 194, 251 сл., 254, 259 сл.; II — 511
соли, см. Гипохлориты
Хлорный ангндрид 253, 264, 265; II — 512
Хлороборат II — 18
Хлороплатинаты 409; II — 231, 379, 406, 407, 416, 445
Хлороплатнннты 409; II — 379, 393, 409, 416, 428
Хлороплатниовая кислота II — 379, 406, 411
Хлорофнлл 575; II — 114, 435 сл.
Хлороформ 553
гндраты 159
температура кнпення 530
Хлорохроматы 375
Хлорпентафторнд(а) 256, 277
пронзводные 476
Хлорперхлорат 265
Хлорпикрин 531
Хлорселеновая кнслота н ее солн 364
Хлорсульфаны 328
Хлорсульфонаты 335
Хлорсульфоновая кнслота 315, 335, 337
солн 335
Хлортрифторнд 256, 277 сл.
Хлортрнфторэтилен 553
Хлорфторнд 256, 277
Хрнзобернлл II — 114
Хром 311, 364, 368
амальгама II — 191
амнд 397
аммнакаты 379, 421; II — 420, 429
аналогн 311, 364 — 381
атом, нонизация 368
— раднус II — 147

Хром
— электронное строение 89, 227, 231, 311, 368
— электросродство II — 480
ацетат 380
ацетилацетонат 562
ацидо-комплексы II — 505
бориды II — 9
валентность 365
в природе 364; II — 38
в цеолитах 595
галиды 197, 374, 377 сл., 404, 408
— окраска II — 313
— смешанные 379
— энергия решетки II — 451
гексакарбонил II — 514
гидрид 371
гидроокиси 367, 378, 380; II — 511
добыча 369
закись 380
изополикислоты II — 433
изотопы 368
ионы, гидратация II — 451
— как комплексообразователь 408; II — 445
— поляризация II — 301
— радиус II — 131, 148, 450
— светопоглощение II — 445
— спиновое состояние II — 446
— энергия присоед. электрона II — 316
карбиды 534
карбонилы 556; II — 430, 444, 514 сл.
комплексы 377, 379, 421, 447, 454, 497, 515, 521 сл., 528, 551, 554, 556 сл.; II — 420, 429, 505, 509, 517
— многоядерные II — 435
— устойчивость II — 449, 459
кристаллическая решетка II — 474
нитрат 379
нитриды 396
окислы 47, 365 сл., 371, 372, 377, 378, 380, 556, 597; II — 38, 289, 510 сл.
— взаимодействия с водой II — 511, см. также Хром, гидроокиси
— окраска II — 289
— теплоты образования II — 510, 512, 514
оксогалиды 374, 376 сл., 379
оксосульфаты 374
октаоксалат-ионы, изомерия II — 456
органические производные II — 500
открытие 368
пассивирование 371
парамагнетизм II — 337
перекисные соединения 373; II — 430
поглощение водорода 371
получение 364 сл., 369; II — 303
применение 47, 369, 378, 597
роданиды 528
свойства механические 365
— физические 365, 369; II — 474, 475
— химические 365 сл., 371 сл.; II — 229
— электрохимические 371
силициды 588
спектр 74
сплавы 369; II — 384
сульфаты 367, 373, 379, 380; II — 516, 517
сульфиды 379, 380
формиат 562

Хром
фосфиды 444
хранение и перевозка 254
цианиды 521 сл.; I — 509
циклопентадиенильные произв. 552
Хром(II) 380, 381, 562; II — 313, 511, 516
Хром(III) 367, 371, 373, 378 сл., 396, 397, 408; II — 420, 511
Хром(IV) 377
Хром(V) 376 сл.
Хром(VI) 365 сл., 371 сл.; II — 511
Хром(VII) II — 511
Хромат(ы) 366, 367, 369, 372, 638; II — 172, 265, 275, 596
ион, заряды II — 519
— радиус II — 157
комплексные II — 433
цветность II — 289
Хроматография 267
Хромил(а) 374
азид 406
аммиакат II — 430
галиды 366 сл., 374
Хромирование 369
Хромистая кислота и ее соли 367, 378
Хромистый железняк 364, 367, 369
Хромит(ы) 367, 378; II — 41
Хромит-хроматные производные 379
Хромовая
зелень 367
кислота 368, 638; II — 433, 511
— диссоциация 372; II — 512
смесь 366
Хромовые
квасцы 379
кислоты и их соли 366
Хромовый ангидрид 365
Хромпентафторид 377
Хромпик 366, 372, 373
Хрусталь горный 599

Царская водка 417, 430; II — 96, 245
Цвета, дополнительные II — 311
Цветность II — 310 сл.
влияние температуры II — 290, 313
и валентное состояние элемента II — 311 сл.
и деформируемость электронных орбит II — 312
и области поглощения II — 310
и поляризация протоном II — 313
и радиус катиона II — 312 сл.
и строение электронного слоя II — 311, 312
молекул и ионов 192
неорганических соединений II — 288 сл., 312 сл.
твердых веществ II — 310 сл.
Цезиевые атомные часы II — 217
Цезий II — 210, 216 сл., см. также Щелочные металлы
азид II — 237
амид 397; II — 243
атом, ионизация II — 217
— поляризация II — 300
— радиус II — 146 сл.
— сродство к электрону II — 217
— электронное строение 89, 227; II — 210, 217
— электросродство 94; II — 480
— энергетические уровни II — 217

Цезий
бикарбонат II — 215
бораиат (боргидрид) II — 25, 237
бромиды 306, 377, см. также Цезий, галиды
бисульфит 330; II — 242
в природе II — 210 сл.
галиды 304, 306; II — 212, 232 сл., 303, 307 сл., 507
— кристалл II — 129, 130, 132, 231, 306
— продукты присоединения 278, 306 сл., 326, 335, 359, 372, 374, 377, 380
— смешанные 278; II — 18
гидрид II — 212, 236 сл., 483
гидроокись II — 229 сл., 511
гипохроматы 376
иодиды, см. Цезий, галиды
иои, гидратация 210
— деформируемость II — 280
— поляризация II — 300 сл.
— радиус II — 130 сл., 146, 150
— сольватация 558
карбоиат II — 239 сл.
кристаллическая решетка II — 220, 474
манганат II — 516
мезоуранат II — 99
надперекись II — 227
интрат II — 214, 237 сл., 518
иитрид II — 243
нитрит II — 238
озонид II — 228
окислительно-восстановительный потенциал II — 225
окись II — 212 сл., 229, 510
оксалат 564
органические производные II — 226
открытие II — 216
перекись II — 213, 227
перборат II — 12
периодат II — 516
пермаигаиат 308; II — 239
перренат 309; II — 307
перхлорат 264; II — 231, 238, 253, 516
пиросульфат II — 241
пиросульфит 330
полигалиды II — 235
полисульфиды II — 242
применение II — 223 сл.
растворимость в жидком аммиаке 392
ренат II — 516
свойства физические II — 211 сл., 220 сл., 474 сл.
— химические II — 211 сл.
силициды II — 243
системы Cs—K (Na, Pb) II — 224
солн II — 214
— растворимость в воде II — 516
— смешанные 262, 278, 306 сл., 310, 326, 335, 359, 372, 374, 377, 380, 489, 635, 636, 641; II — 18, 231, 258, 391, 392
сульфат 304; II — 216, 516
сульфид II — 212, 242
тиосульфат II — 275
ураиат II — 99
физиологическое действие II — 218
фосфид II — 243
фотоэлектрическая чувствительность II — 222

Цезий
фториды 94, см. также Цезий, галиды
— двойные 278, 306 сл., 326, 335, 359, 372, 374, 377, 380
фтороборат II — 516
фторогаллат II — 65
фтороплатииат II — 406 сл.
фтороталлат II — 65
фторсульфинат 331
фторсульфонат 335
хлораурат II — 248, 419, 516
хлориды 259, 279, 558; II — 129, 130, 132, 214, см. также Цезий, галиды
хлороборат II — 18
хлороплатинат II — 231
Целестин II — 159
Цемент II — 162, 176, 179
быстро твердеющий II — 270
гидромодуль II — 179
глиноземистый II — 179
зубной II — 38
магнезиальный II — 117
получение 340; II — 178 сл.
портландский II — 179
применение II — 180
силикатный II — 179
шлаковый II — 327
Цементация II — 332
Цементит II — 329, 340
Центрифугирование изотопов II — 541
«Цены» 633, 640, 653, 655; II — 356
Цеолиты 595
Цепеобразные соединения II — 592 сл., 597
Цепь концентрационная 207
Цераты II — 88
Церий II — 78, 80, см. также Лантаниды
аланат (алюмогидрид) II — 87
аллотропия II — 153
антимоинд II — 86
арсеинд II — 86
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 78
ацетат II — 89
бориды II — 86 сл.
валентность II — 79
висмутид II — 86
галиды II — 83 сл., 89, 90
гидриды II — 87
гидроокись II — 72, 80, 82 сл., 88, 511
гидроперекись II — 88 сл.
изотопы II — 80, 551
иодат II — 85
иои, радиус II — 89, 148 сл.
— гексанитрат II — 431
карбоиаты II — 85, 90, 517
карбоилы 656
комплексы II — 83, 89, 91, 517 сл., 521
кристаллическая решетка II — 474
интраты II — 89, 518, 521
нитрид II — 86
окислительно-восстановительные потенциалы II — 88
окислы II — 80, 82, 88, 307
оксосульфид II — 85
открытие II — 78
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 90
перхлорат II — 89

Церий
поглощение водорода II — 87
получение 656; II — 81
родаинд II — 84
свойства II — 81 сл.
силициды II — 86
соединения, цветность II — 289
сульфаты II — 84, 89, 517
сульфиды II — 85 сл.
фосфид II — 86
циклопеитадиенил II — 87
Церий (III) II — 79 сл., 82 сл., 90, 431
Церий (IV) II — 80, 82, 88 сл., 289, 307, 511, 518, 521
Церуссит 625
Циан(а) 497, 522 сл.; II — 596
производиые 523, 529
Цианазид 523
Цианамид(ы) 389, 524; II — 121
Цианаты 525 сл., 567, 635
Цианид(ы) 496, 521, 531, 635, 638; II — 596
нон 521; II — 302
— гидратация 210
— деформация II — 281
— поляризацня II — 300, 302
— протоииое сродство 179
— радиус II — 148, 157
комплексиые 497, 521 сл.; II — 19, 25 сл., 200, 247, 264, 272 сл., 277, 355 сл., 359 сл., 385, 396 сл., 402, 407 сл., 426, 509
Цианистоводородная кислота 496, см. также Синильиая кислота
Цианистый водород 496, 519 сл.
Циановая кислота 525 сл.
Цианогуаиидии 529 сл.
Циаиоплатиниты II — 379, 396
Цианоплатниовая кислота II — 408
Цианоформ 554
Цяаисульфаны 528
Цианураэид 523
Циануры 523
Циклнческие соедииеиия II — 595 сл., 597
Циклопентадиеи 552
Циклопеитадиенильные производиые 552, 640; II — 66, 70, 76, 87 сл., 91, 110, 124, 270, 365 сл., 375, 399
Циклотрон II — 560 сл., 563 сл.
Цинк II — 112, 182, 185, 186
азиды II — 201
алаиат (алюмогидрид) II — 201
амальгама II — 191, 193
амиды II — 196
аммиакаты II — 190, 193, 195, 441, 460
аналоги II — 182—209
антимоииды II — 206
арсениды II — 206
атом, иоиизацня II — 186
— работа выхода электрона II — 188
— радиус II — 147
— электрониое строенне 89, 227, 233 сл.; II — 112, 186
— электросродство II — 480
— эиергетнческие уровии II — 186
ацетаты II — 203
ацетилид II — 206
ацетилацетонат II — 204
боранат (боргидрид) II — 26, 201
бромат II — 202
Цинк
бромид II — 193, см. также Цинк, галиды
валеитность II — 183
в природе 146, 567; II — 182
галиды II — 183 сл., 196 сл., 198
гидрид II — 201
гидроиодид II — 201
гидроокись 192, 195; II — 183 сл., 195, 305, 511
— амфотериость 192, 195
гидросульфит 332
дисульфид II — 205
дифторселеиит 361
добыча II — 186
закись, соединеиия II — 209
изотопы II — 185
иитерметаллиды II — 191, 193, 250, 487 сл.
иодат II — 202
ион, гидратацня 210; II — 451
— поляризации II — 300 сл.
— радиус II — 131 сл., 149, 450
карбонат II — 203, 287, 474
— основной II — 189
комплексы II — 184, 190, 193, 195, 198 сл., 200 сл., 275, 425, 438, 460, 505, 509, 521 сл.
коррозия II — 344
иитрат II — 184, 201 сл., 518
иитрит II — 202, 522
иитрид II — 196, 206
иитрндгалиды II — 206
окислительно-восстаиовительиые потеициалы II — 193
окись II — 140, 183, 194, 290, 510, 512, 514
— как катализатор 419, 562
— кристалл II — 156
оксалаты II — 203
оксохлорнды II — 199
органнческие производные II — 495
ортосиликат II — 203
парамагнетизм II — 337
перекись II — 194 сл.
перхлорат II — 202
полифосфиды 640
получение II — 182, 186 сл., 251
примененне 325, 349, 419, 562; II — 188 сл., 253
растворимость в свиице II — 250
родаинд II — 201
свойства физнческне 141; II — 182, 188, 474 сл.
— хнмические 115, 118, 119, 200 сл.; II — 183 сл., 186 сл., 193
селеинд II — 56, 183, 206
соли II — 184
спектр 74
сплавы II — 115, 188 сл., 190, 254, 495
сульфат II — 184, 202, 287, 516 сл.
сульфнд 324; II — 129, 156, 183, 204 сл., 523, 530
сульфиты II — 203, 521
теллурид II — 156, 206
тиоинт 332
тиосульфат II — 203
физиологическое действие II — 186, 192
фосфаты II — 203
фосфиды II — 206

Цинк
фторосиликат 603
хлорат II — 202
хлорид 208, 449; II — 199, 451, см. также Цинк, галиды
хлорит II — 202
хлороборанат II — 201
цианиды II — 200, 432, 509
циклопентадиенил II — 204
электродный потенциал 206
Цинкаты II — 184, 193, 195
Цинковая
обманка II — 182
пыль, как катализатор 349
Цинковые руды II — 60, 250
Циркон 646
Циркониаты 644 сл., 649 сл., 653
Цирконий 492
алкоголят 651
амид 649, 653
аммиакаты 649
атом, ионизация 646
— радиус II — 147
— электронное строение 89, 227, 492, 645 сл.
— электросродство II — 480
боранат (боргидрид) II — 26, 431
борид II — 9
валентность 644
в природе 643, 646
галиды 645, 652 сл.; II — 312, 430
— цветность II — 311
гидрид 647
гидроокиси 644, 649; II — 511
гидроперекиси 650
добыча 648
изотопы 645
иодат 651
ион, поляризация II — 301
— радиус II — 130 сл., 149
карбид 649
карбонил 656
комплексы 645, 649 сл.; II — 415, 425, 505, 517
кристаллическая решетка II — 474
металлический, активность 646
надкислота и ее соли 650
нитраты 651
нитриды 649
нитрогалиды 653
окислительно-восстановительные потенциалы 648
окислы 644 сл., 648; II — 304, 510, 513
оксалаты 651
оксосульфид 648
оксохлориды 653
органические производные II — 498
открытие 645
перекисные соединения 650 сл.
поглощение водорода 647
— кислорода 647
получение 643, 646
применение 644, 647 сл.
роданид 651
свойства физические 643, 646; II — 474 сл.
— химические 643 сл., 646 сл.
селениды 648, 655
силициды 649
сплавы 647
сульфаты 650 сл.; II — 517
Цирконий
сульфиды 648, 655
теллуриды 648, 655
физиологическое действие 646
фосфат 651
фосфиды 649
«цены» 653
Цирконий (нульвалентный) 656
Цирконий(I) 656
Цирконий(II) 655
Цирконий(III) 655 сл.
Цирконий(IV) 644 сл., 648 сл.; II — 304, 312, 430, 510, 511, 513, 517
Цирконила производные 645, 651, 656
Цитраты II-373

Частица(ы)
компактность упаковки II — 416
космические II — 552
«новорожденные» II — 552
α-Частица(ы) 68 сл.; II — 524 сл., 559 сл., см. также α-Лучи
в конденсационной камере 70
длина пробега II — 525, 561
длиннопробежные II — 533
заряд 68 сл.
ионизация воздуха II — 525
кинетическая энергия II — 524
масса 68; II — 527 сл.
рассеивание 72, 77
реакции с ядрами II — 559 сл., 561
энергия II — 561
β-Частица(ы), см. также Электрон, β-Лучи
в конденсационной камере 70
длина пробега II — 525
распределение скоростей II — 525
Частоты колебаний 41
рамановские 101
спектра комбинационного рассеяния 101
электромагнитного излучения 81 сл.
Черни II — 378
платиновая II — 413
родиевая II — 400
Число(а)
волновое 81
квантовые, см. Квантовые числа
переноса 210
Авогадро 65, 66, 209
Чугун 369; II — 319 сл., 328
зеркальный 300
переработка в сталь II — 329 сл.
температура затвердевания II — 329

Шамот II — 42
Шеелит 364
Шениты II — 121, 202, 363, 517, 520
Шифер II — 180
Шихта II — 319
Шкала(ы)
коррозионной стойкости II — 342
поляризующих потенциалов II — 301
твердости II — 156
температурные, см. Температурные шкалы
Шлак(и) II — 328
доменные II — 327
металлургические 598
Шламы 352

Шпат(ы)
марганцовый 303
полевой 584; II — 43
тяжелый II — 159
Шпинель(н) II — 41
обращенные II — 41
обычная II — 40 сл.
Штейн II — 250

Щавелевая кислота и ее соли 564
Щелочи 55; II — 213, 230 сл.
Щелочность 177 сл.
Щелочноземельные металлы II — 159—181, 225, 594
азиды II — 174
амиды II — 169
аммиакаты 384, 408; II — 168 сл., 441
антимониды 470
атомы, энергетические уровни II — 164
аураты II — 276
ацетаты II — 175
ацетилацетонаты II — 176
бикарбонаты II — 162 сл.
боранаты (боргидриды) II — 168
бориды II — 169 сл.
броматы II — 175
бромиды II — 161, 174
валентность II — 173
галиды II — 160 сл., 172 сл., 285, 304, 507
гидриды II — 160, 167 сл., 483, 487
гидрогалиды II — 174
гидросульфиды II — 177
имиды II — 169
иодаты II — 175
иодиды II — 161, 174
карбиды 498, 533; II — 169 сл.
карбонаты II — 161 сл., 178
комплексы II — 167 сл.
купраты II — 279
надперекиси II — 228
интраты 247; II — 161, 174 сл., 518
нитриды II — 168, 169
окиси II — 510 сл.
оксалаты II — 172, 175
органические производные II — 494
перекиси II — 171 сл.
перхлораты II — 175, 202
полисульфиды II — 178
получение II — 166
роданиды II — 174
свойства физические II — 166 сл.
селениды II — 178
силициды II — 170
соединения, крист. решетка II — 152
сульфаты 193, 247, 317; II — 161, 176 сл., 516
сульфиды 324; II — 156, 160, 177 сл.
теллуриды II — 178
тиосульфаты II — 178
фосфаты II — 161, 175
фосфиды II — 169
фториды 247; II — 161
хлораты II — 175, 265
хлориды II — 161, 172 сл., 502
Щелочные металлы II — 210—243, 594
азиды 405 сл.; II — 237
амальгамы II — 489
амиды II — 243
антимониты 471

Щелочные металлы
атомы 89, 227; II — 217
аураты II — 276
бикарбонаты II — 215, 239
бисульфаты II — 241
боранаты (боргидриды) II — 237
бориды II — 243
бромиды II — 197, см. также Щелочные металлы, галиды
— двойные соли 377
вольфраматы II — 309
галиды 185, 278, 304 сл., 377, 561; II — 152, 157, 212, 214, 230 сл., 241, 248, 276, 300, 303, 306 сл., 393, 429, 502 сл., 506
— вязкость растворов II — 234
— двойные 278, 304 сл.
— димеры II — 303
— поляризация II — 303
— применение II — 235
— растворимость в воде II — 214, 234
— — в органических растворителях II — 234
— свойства II — 233 сл.
— сжимаемость кристаллов II — 157
— температуры плавления II — 307
— — кипения II — 308
гидриды II — 212, 236 сл., 483, 487, 493
гидроокиси 421; II — 213 сл., 229 сл., 511
гидросульфиды II — 242
иодиды 185, 557; II — 46, 289, 300
ионы, деформируемость II — 280
карбиды II — 243
карбонаты 494; II — 85, 215, 239 сл., 267, 309, 363, 517
комплексы II — 85, 214
кристаллические решетки II — 220
ксенаты 245
купраты II — 279
молибдаты II — 309
надперекиси II — 227 сл.
нитраты 157 сл., 163, 247; II — 75, 89, 214 сл., 237 сл., 518
нитриды II — 242 сл.
нитриты II — 238
озониды II — 228 сл.
окислы II — 213, 229, 510 сл.
оксалаты 564
органические производные II — 226, 493
открытие II — 216
перекиси II — 213, 226 сл.
периодаты 305
перманганаты II — 239
перрениаты II — 307
перхлораты II — 238 сл.
пиросульфаты II — 241
полигалиды II — 235 сл.
полисульфиды II — 242
получение II — 211
применение II — 224
роданиды 526 сл., 563
свойства физические II — 211 сл., 220 сл., 226
селениды II — 242
силициды II — 243
соединения, теплоты образования II — 212
сульфаты 151, 181 сл., 247, 380, 406, 635; II — 84, 89, 216, 241, 516
сульфиды 324; II — 212, 242 сл.

Щелочные металлы
сульфиты II — 241
теллуриды II — 242
ферроцианиды II — 360
фосфаты 440, 449, 563
фосфиды II — 243
фотоэлектрическая чувствительность II — 222
фториды 247, 331, см. также Щелочные металлы, галиды
— двойные 305 сл., 372, 374, 376 сл; II — 437
фторсульфинаты 331
хлораты 341, 347
хлориды 185, 279; II — 307, 308, 502, см. также Щелочные металлы, галиды
— двойные 378 сл., 489

Эбулиоскопическая константа 170
Эвтектика II — 54 сл.
Эйкозаи 536
Эйнштейи II — 91, 94, см. также Актиниды
атом 227; II — 91
валентность II — 92, 110
изотопы II — 95, 574
открытие II — 94
синтез II — 568 сл.
Эквивалент 18, 209
окислительный 291
Экзосфера 37
Экситоны II — 257
Экстракция 276
Электрет 323
Электризация 615
Электрическая дуга 45
Электрические силы 91
Электрический ток 201
единицы измерения 71, 208
и химия 200—211
плотность 209
Электрод(ы) 202
водородный 206
каломельный II — 208
потенциал 206
ртутно-иодидный II — 199 сл.
хлорсеребряный II — 256
Электродвижущая сила 207
Электродный потенциал 206 сл.
Электродиость 92
Электродоты 92
Электролиз 202 сл.; II — 231
законы 204
расплавов 209
трехслойный II — 36
Электролизер 249, 291
для получения кальция II — 166
— — магния II — 115
— — натрия II — 220
— — фтора 241
Электролит(ы) 171
амфотерные 173, 192
диссоциация 174 сл., 181, 192
коагулирующее действие 616 сл.
потенциал разложения 208
сильные 175, 181 сл.
слабые 176, 181, 183
средней силы 176
Электролитическая диссоциация 171—187
константа 176
Электролитическая диссоциация
обратимость процесса 174
солей II — 290
теория 171 сл.
Электромагниты II — 476
Электрон(ы) 68; II — 548
валентные 75 сл.
вероятность нахождения в атоме 85
внешние 105
гидратированный II — 225 сл.
движение в магнитном поле 71
— в электрическом поле 71
дифракция 85
«запрещенные» переходы 228
заряд 71, 209
магнитный момент, орбитальный 224
— — спиновый 224
масса 71
момент количества движения 82
«несвязывающие» 233
неспаренные 87
орбитали 544
отрыв от атома 81, 84
«правила отбора» 228
работа выхода 81, 112
радиус 71
разрыхляющие 232
рассеивание II — 141 сл.
связывающие 232
след в конденсац. камере II — 548
спин 87, 224; II — 337
степени свободы 222, 224
«холостые» 87
энергия отрыва 84
d-Электрон(ы) II — 447 сл.
s-Электрон(ы) II — 447
p-Электрон(ы) II — 447
π-Электрон(ы) 535
Электрон-вольт 81, 84; II — 525
Электронная
оболочка, внешняя II — 280
— ионов II — 466 сл., 478
орбита 80; II — 298
орбиталь II — 447 сл.
— вырожденная II — 448
плотность 86, 226
— в кристаллах II — 150
— межионная II — 151
— распределение в молекуле 91
Электронное облако 86, 93, 226, 544
Электронные
аналоги 237
слои 80, 86, 219
— емкость 221, 225 сл.
— правило Гунда 229
Электронный
газ 108, 111
захват II — 570
парамагнитный резонанс II — 337 сл.
Электронографический метод II — 140 сл.
Электронография II — 140
Электроосмос 616
Электроотрицательность 94, 120
шкалы II — 479
Электропроводность
металлов II — 475 сл.
полупроводников 113
растворов 204 сл.
Электросродство 94, 120; II — 479, 480
атомов II — 479 сл.
— динамическое II — 481

Электросродство
атомов, перераспред. II — 481
— статическое II — 481
— уравнение II — 480
коистаита II — 479 сл.
шкалы II — 479
Электрофилы 92
Электрофильное замещение 546
Электрофильность 92
Электрофильтр 619 сл.
Электрофорез 609 сл., 611 сл., 615 сл.
Элемент(ы)
Аристотеля 8, 14
водородно-кислородный 207 сл.
гальванич., см. Гальванический элемент
Гебера 15
Ломоносова 567
радиоактивные, см. Радиоактивные элементы
содержание в человеческом организме II — 468 сл.
топливные 207, 648
«удобрительные» 453
химические, см. Химические элементы и вещества, простые
электрический «атомный» II — 571
d-Элементы II — 445
Элементоорганические соединения II — 492 сл.
Эльбор II — 13 сл.
Элюент II — 94
Элюирование 269
Эмаль зубная 241
Эмульсия 153 сл.
Эналт 560
Энантиотропия II — 153
Энергетика ядерная II — 586
Энергетические зоны 112
уровни ядра II — 557
Энергия 63
активации 129, 348
атомная система единиц 82
взаимодействия молекул 104 сл.
— одно- и двухзарядных частиц 105
возбуждения 83
гидратации 205
— ионов 210
ионизации 80 сл., 84
и температура 38
кристаллической решетки 110, 412
нулевая 45
отрыва электрона 84
превращение и закон сохранения 52, 53
радиоактивного излучения II — 525
связи 90, 93
— в атомных ядрах II — 550
— в органических соединениях 537, 546
— расчет II — 477
— углерод-элемент 537
теплового движения частиц 171
электромагнитного излучения 81 сл.
ядерная II — 550, 575, 579
ядерных реакций II — 575
Эрбий II — 78, см. также Лантаниды
атом, радиус II — 147
— электронное строение 227; II — 78
бориды II — 86 сл.
валентность II — 79
галиды II — 83
гидроокись II — 79, 83
изотопы II — 80
иодат II — 85
ион, радиус II — 149
карбонат II — 85
нитрид II — 86
окись II — 82
парамагнетизм II — 338
перекисные соединения II — 83
свойства II — 81 сл.
сульфат II — 84
циклопентадиенил II — 87
Этан 536, 548 сл.; II — 300
Этанол 558
Этил(а) II — 596
перекись 559
радикал 538
хлористый 538
Этилацетат 565
Этилен(а) 348, 538, 548 сл.; II — 300, 396
окись 559
Этилендиамин(а) 556; II — 365
производные II — 402, 409 сл.
Этилендиаминтетрауксусная кислота 564
Этиленимин 559
Этиленоксид 559
Этиловый спирт 292, 348 сл., 557 сл.; II — 556
Эфир(ы)
бориометиловый II — 10
петролейный 579
простые 539, 558 сл.
сложные 540
— неорганических кислот 565
этиловый (серный) 559
Эффект
Мессбауэра II — 556
упаковочный II — 550
Яна — Теллера II — 450

Ядерная реакция II — 559 сл.
замещения II — 559
с дейтронами II — 561
с жесткими γ-лучами II — 565
с нейтронами II — 562 сл.
с протонами II — 561
с α-частицами II — 559 сл.
стадии II — 564
энергия II — 559, 575
Ядерные
единицы длины и времени II — 557
котлы II — 578
Ядерный резонанс II — 555 сл.
Ядро атома, см. Атомное ядро
Яды каталитические 348 сл.
Ячейка кристаллическая II — 128 сл., 144
Яшма 589

Член-корреспондент Академии наук СССР

Борис Владимирович Некрасов

Основы общей химии, том II

Химический знак	Русское название	Латинское название	Английское название	Немецкое название	Французское название
Ac	Актиний	Actinium	Actinium	Aktinium	Actinium
Ag	Серебро	Argentum	Silver	Silber	Argent
Al	Алюминий	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Am	Америций	Americium	Americium	Americium	Américium
Ar	Аргон	Argon	Argon	Argon	Argon
As	Мышьяк	Arsenicum	Arsenic	Arsen	Arsenic
At	Астат	Astatium	Astatine	Astat	Astate
Au	Золото	Aurum	Gold	Gold	Or
B	Бор	Borum	Boron	Bor	Bore
Ba	Барий	Barium	Barium	Barium	Baryum
Be	Бериллий	Beryllium	Beryllium	Beryllium	Béryllium
Bi	Висмут	Bismuthum	Bismuth	Wismut	Bismuth
Bk	Беркелий	Berkelium	Berkelium	Berkelium	Berkelium
Br	Бром	Bromum	Bromine	Brom	Brome
C	Углерод	Carboneum	Carbon	Kohlenstoff	Carbone
Ca	Кальций	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
Cd	Кадмий	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
Ce	Церий	Cerium	Cerium	Cer	Cérium
Cf	Калифорний	Californium	Californium	Californium	Californium
Cl	Хлор	Chlorum	Chlorine	Chlor	Chlore
Cm	Кюрий	Curium	Curium	Curium	Curium
Co	Кобальт	Cobaltum	Cobalt	Kobalt	Cobalt
Cr	Хром	Chromium	Chromium	Chrom	Chrome
Cs	Цезий	Cesium	Cesium	Cäsium	Césium
Cu	Медь	Cuprum	Copper	Kupfer	Cuivre
Dy	Диспрозий	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium
Es	Эйнштейний	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium
Er	Эрбий	Erbium	Erbium	Erbium	Erbium
Eu	Европий	Europium	Europium	Europium	Europium
F	Фтор	Fluorum	Fluorine	Fluor	Fluor
Fe	Железо	Ferrum	Iron	Eisen	Fer
Fm	Фермий	Fermium	Fermium	Fermium	Fermium
Fr	Франций	Francium	Francium	Francium	Francium
Ga	Галлий	Gallium	Gallium	Gallium	Gallium
Gd	Гадолиний	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium
Ge	Германий	Germanium	Germanium	Germanium	Germanium
H	Водород	Hydrogenium	Hydrogen	Wasserstoff	Hydrogéne
He	Гелий	Hellum	Helium	Helium	Hélium
Hf	Гафний	Hafnium	Hafnium	Hafnium	Hafnium
Hg	Ртуть	Hydrargyrum	Mercury	Quecksilber	Mercure
Ho	Гольмий	Holmium	Holmium	Holmium	Holmium
In	Индий	Indium	Indium	Indium	Indium
Ir	Иридий	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
I	Иод	Jodum	Iodine	Jod (J)	Iode
K	Калий	Kalium	Potassium	Kalium	Potassium
Kr	Криптон	Krypton	Krypton	Krypton	Krypton
Ku	Курчатовий	Kurtchatovium	Kurtchatovium	Kurtchatovium	Kurtchatovium
La	Лантан	Lanthanum	Lanthanum	Lanthan	Lanthane
Li	Литий	Lithium	Lithium	Lithium	Lithium
Lr	Лоуренсий	Lowrencium	Lawrencium	Lawrencium	Lawrencium
Lu	Лютеций	Lotetium	Lutecium	Lutetium	Lutécium
Md	Менделевий	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium

Химический знак	Русское название	Латинское название	Англи назв
Mg	Магний	Magnesium	Magne
Mn	Марганец	Manganum	Manga
Mo	Молибден	Molybdaenum	Molyb
N	Азот	Nitrogenium	Nitrog
Na	Натрий	Natrium	Sodiu
Nb	Ниобий	Niobium	Niobiu
Nd	Неодим	Neodymium	Neody
Ne	Неон	Neon	Neon
Ni	Никель	Niccolum	Nickel
No	Нобелий	Nobelium	Nobeli
Np	Нептуний	Neptunium	Neptur
O	Кислород	Oxygenium	Oxyge
Os	Осмий	Osmium	Osmiu
P	Фосфор	Phosphorus	Phosp
Pa	Протактиний	Protactinium	Protac
Pb	Свинец	Plumbum	Lead
Pd	Палладий	Palladium	Pallad
Pm	Прометий	Promethium	Prome
Po	Полоний	Polonium	Poloni
Pr	Празеодим	Praseodymium	Praseo
Pt	Платина	Platinum	Platin
Pu	Плутоний	Plutonium	Pluton
Ra	Радий	Radium	Radiun
Rb	Рубидий	Rubidium	Rubidi
Re	Рений	Rhenium	Rheniu
Rh	Родий	Rhodium	Rhodiu
Rn	Радон	Radon	Radon
Ru	Рутений	Ruthenium	Ruther
S	Сера	Sulfur	Sulfur
Sb	Сурьма	Stibium	Antim
Sc	Скандий	Scandium	Scandi
Se	Селен	Selenium	Seleni
Si	Кремний	Silicium	Silicor
Sm	Самарий	Samarium	Samar
Sn	Олово	Stannum	Tin
Sr	Стронций	Strontium	Stront
Ta	Тантал	Tantalum	Tantal
Tb	Тербий	Terbium	Terbiu
Tc	Технеций	Technetium	Techne
Te	Теллур	Tellurium	Tellur
Th	Торий	Thorium	Thoriu
Ti	Титан	Titanium	Titani
Tl	Таллий	Thallium	Thalli
Tm	Тулий	Thulium	Thulli
U	Уран	Uranium	Uraniu
V	Ванадий	Vanadium	Vanad
W	Вольфрам	Wolfram	Tungs
Xe	Ксенон	Xenon	Xenon
Y	Иттрий	Yttrium	Yttriu
Yb	Иттербий	Ytterbium	Ytterb
Zn	Цинк	Zincum	Zinc
Zr	Цирконий	Zirconium	Zircon